ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN PASADENA, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN
CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCV. BAND, 4. HEFT

MIT 17 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1920

Ausgegeben am 21. September 1920

Inhalt.

Die spezifische Drehung optisch-aktiver Flüssigkeiten im reinen Zustande und in Lösung.

Von

W. Deutschmann.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 20.)

§ 1. Problemstellung.

Der Winkel, um den die Polarisationsebene eines Lichtstrahls durch eine optisch-aktive Flüssigkeit gedreht wird, ist nach Biot proportional der in die Polarisationsröhre hereingebrachten Gewichtsmenge aktiver Substanz, ist also unabhängig von Änderungen der Temperatur und des Druckes, ja sogar auch des Aggregatzustandes. Wählt man als Querschnitt der Röhre 0·1 qcm, so ist der Proportionalitätsfaktor das, was Biot mit „molekularer Drehung", (zum Unterschiede von der Kristalldrehung), was wir heute mit „spezifischer Drehung" bezeichnen. Es hat sich gezeigt, dass dieses Gesetz zwar nicht streng gültig zu sein scheint, dass es jedoch in sehr vielen Fällen eine sehr bemerkenswerte Annäherung an die Erfahrung darstellt. Es würde damit zum Ausdruck gebracht werden, dass ein Molekül eine ganz bestimmte „Drehkraft" ausübt, ganz gleichgültig, in welchem Abstand es sich von seinem Nachbarmolekül befindet.

Will man dieses Gesetz sinngemäss auf Lösungen eines optisch aktiven Körpers in einem inaktiven übertragen, so hat man also den Satz zugrundezulegen, dass auch hierbei die Drehung nur von der Gewichtsmenge aktiver Substanz abhängig ist. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, die aus dieser Annahme fliessenden Folgerungen zu entwickeln und an der Erfahrung zu prüfen.

§ 2. Mathematische Formulierung.

Führt man folgende Bezeichnungen ein:

d = Dichte der Lösung,
p = Gewichtsprozente aktiver Substanz,
l = Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern
α = beobachteter Drehwinkel,

so pflegt man den Ausdruck:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

als die spezifische Drehung der aktiven Substanz in der Lösung zu bezeichnen. Nun befinden sich in 1 ccm der Lösung insgesamt d Gramm Substanz, an aktiver Substanz demnach $\frac{d \cdot p}{100}$ Gramm. Eine Röhre vom Querschnitt 0·1 qcm und der Länge l Dezimeter enthält aber l Kubikzentimeter, mithin befinden sich in ihr $\frac{d \cdot p \cdot l}{100}$ Gramm aktive Substanz. Die spezifische Drehung $[\alpha]$ ist also nichts anderes als die von einem Gramm aktiver Substanz in einer Röhre vom Querschnitt 0·1 qcm hervorgebrachte Drehung, ganz gleichgültig, ob die aktive Substanz sich allein in dem Rohr befindet, oder mit einer beliebigen Menge inaktiver Substanz versetzt ist. Nach dem Gesetz von Biot müsste $[\alpha]$ eine Konstante sein. In Wahrheit lassen sich nur sehr wenig Substanzen finden, für die diese Forderung auch nur annähernd erfüllt ist. In den weitaus meisten Fällen ist $[\alpha]$ ausserordentlich variabel mit der Konzentration und der Natur des Lösungsmittels und wechselt sogar sehr häufig sein Vorzeichen. Es ist wohl nur dem glücklichen Umstand, dass für Rohrzucker die Konstanz von $[\alpha]$ recht gut erfüllt ist, zuzuschreiben, dass von Biot überhaupt ein solcher Ausdruck aufgestellt wurde, denn seine ersten Untersuchungen beschäftigten sich mit wässerigen und alkoholischen Zuckerlösungen. In der Folgezeit sind nun von den verschiedensten Forschern[1]) die mannigfaltigsten Gründe für die Variabilität von $[\alpha]$ vorgebracht worden, ich erwähne nur: Polymerisation, Tautomerie, Dissoziation, Verbindungsbildung, Hydratation, van der Waalsscher Binnendruck u. a. m., ohne dass es bisher gelungen wäre, quantitative Beziehungen herzuleiten. Es ist ja klar, dass dazu zunächst einmal eine exakte Theorie

---

[1]) Eine Übersicht findet sich z. B. in P. Walden, Über das Drehvermögen optisch-aktiver Körper, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, I, 345 (1905). — Vgl. vor allem auch die Arbeiten von Chr. Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 161 (1902); **45**, 331 (1903); **55**, 257 (1906) usw., auf die ich in einer besonderen Arbeit zurückzukommen gedenke.

der Lösungen vorliegen muss, welche uns den Ansatz für unsere Gleichungen liefert. Eine solche besitzen wir nun in der von F. Dolezalek entwickelten Theorie der konzentrierten Lösungen[1]), welche alle Erscheinungen bei binären Flüssigkeitsgemischen durch Assoziation der Komponenten bzw. Verbindungsbildung zwischen ihnen erklärt, darüber hinaus aber durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Vorgänge den Weg zur exakten Berechnung zeigt.

Mischt man eine aktive Flüssigkeit mit einer inaktiven, so ist der denkbar einfachste Fall der, dass die aktive Substanz weder assoziiert ist noch mit dem Lösungsmittel eine Verbindung eingeht. Eine Assoziation des Lösungsmittels würde, wie ohne weiteres ersichtlich, in diesem Falle keine Komplikation herbeiführen. Unter diesen Umständen müsste $[\alpha]$ für Gemische aller Konzentrationen denselben Wert haben. Ein Beispiel, wo dies in aller Strenge der Fall ist, ist in der ganzen Literatur nicht zu finden. Wir wenden uns daher sofort den komplizierteren Fällen zu, wo Verbindungen gebildet werden, oder wo aktive Doppelmolekeln auftreten. Dabei haben wir es also mit mehreren aktiven Molekülgattungen zu tun. Ehe wir daher die Anwendung der Dolezalekschen Gedanken auf unser Problem geben, müssen wir Gemische aus zwei aktiven Komponenten betrachten.

Es seien in das Polarisationsrohr vom Querschnitt 0·1 qcm g_1 Gramm einer Komponente mit spez. Drehung α, g_2 Gramm einer solchen mit der spez. Drehung β hereingebracht. Dann muss nach unsern anfänglichen Überlegungen die insgesamt hervorgebrachte Drehung betragen:

$$\varepsilon = g_1 \cdot \alpha + g_2 \cdot \beta. \tag{1}$$

Tatsächlich hat sich ein derart „additives“ Verhalten z. B. bei Gemischen von *r*- und *l*-Terpentinöl gezeigt[2]). Wir werden uns also im folgenden auf die Tatsache stützen, dass bei einem Gemisch zweier aktiver Substanzen die Gesamtdrehung gleich der Summe der Einzeldrehungen ist.

Um eine bequeme Art der Darstellung zu gewinnen, wollen wir uns von jetzt ab vorstellen, dass eine bestimmte Konzentration so erreicht worden ist, dass man ein Mol der ersten (aktiven) Substanz mit ν Molen der zweiten (inaktiven) versetzt hat, so dass man also alle Konzentrationen durchläuft, wenn ν von Null bis ∞ variiert. Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 727 (1908); **71**, 191, (1910); **83**, 40 (1913); **83**, 45 (1913); **93**, 585 (1919); **94**, 72 (1920).

[2]) Hammerschmidt, Über das spez. Drehungsvermögen von Gemengen optisch-aktiver Substanzen. Inaug.-Diss., Rostock 1889.

zeichnen wir den Molbruch an erster Substanz mit q_a, den an zweiter mit q_b, so gelten stets folgende Beziehungen[1]:

$$q_a + q_b = 1, \tag{2}$$

$$q_a = \frac{1}{1+\nu}, \tag{3}$$

$$q_b = \frac{\nu}{1+\nu}, \tag{4}$$

$$\nu = \frac{q_b}{q_a}. \tag{5}$$

Betrachten wir nun solche Gemische eines aktiven Stoffes A mit einem inaktiven B, bei denen sich eine Verbindung bildet. Diese wird im allgemeinen ebenfalls aktiv sein, wenn sie einfach durch Anlagerung der beiden Komponenten entstanden, also eine sogenannte Molekülverbindung ist, denn in diesem Falle bleibt das asymmetrische Kohlenstoffatom erhalten. Es werden also im Gemisch drei Molekülgattungen vorhanden sein, freie aktive Substanz A, freie inaktive Substanz B und aktive Verbindung AB. Bezeichnen wir die Anzahl Mole, welche in einem Gemisch von ursprünglich einem Mol A und ν Molen B vorhanden sind, mit dem Buchstaben z mit entsprechendem Index (für die Verbindung ohne Index), ferner die Molekulargewichte mit M und denselben Indizes, so ist die Gewichtsmenge des freien A in einem solchen Gemisch gleich $M_a \cdot z_a$, die des freien B gleich $M_b \cdot z_b$, die der Verbindung gleich $M \cdot z$ Gramm. Bezeichnen wir ferner die spez. Drehung von A mit α, die der Verbindung mit β, so wird die in einem Polarisationsrohr vom Querschnitt 0·1 qcm hervorgebrachte Drehung gemäss Gleichung (1):

$$\varepsilon = M_a \cdot z_a \cdot \alpha + M \cdot z \cdot \beta. \tag{6}$$

Die dritte Molekülgattung B liefert, weil inaktiv, keinen Beitrag zur Drehung. Die „spez. Drehung von A in der Lösung" ist wohl zu unterscheiden von der hier definierten „wahren" spez. Drehung α. Erstere wurde oben mit $[\alpha]$ bezeichnet; wir wollen, um Verwechslungen vorzubeugen, für sie den Buchstaben φ einführen. Wir erhalten φ, wenn wir ε durch die ursprünglich angewandte Gewichtsmenge an A dividieren. Diese betrug aber ein Mol gleich M_a Gramm. Es ergibt sich demnach, wenn wir zur Abkürzung den Bruch $M : M_a$ mit f bezeichnen:

$$\varphi = z_a \cdot \alpha + f \cdot z \cdot \beta. \tag{7}$$

---

[1] W. Deutschmann, Die Volumänderungen binärer Gemische, Inaug.-Diss., Berlin 1911, S. 9 u. 10.

Ist nun in dem Gemisch eine Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$mA + nB = A_m B_n$$

vor sich gegangen, so gelten, vorausgesetzt, dass keine der Komponenten assoziiert ist, folgende Beziehungen[1]):

$$z_a + m \cdot z = 1, \tag{8}$$

$$z_b + n \cdot z = \nu, \tag{9}$$

$$k \cdot z_a^m \cdot z_b^n = z \cdot (z_a + z_b + z)^{m+n-1} \tag{10}$$

(Massenwirkungsgesetz).

Durch Elimination von z_a und z_b ergibt sich:

$$k = \frac{z \cdot [1 + \nu - (m + n - 1) \cdot z]^{m+n-1}}{(1 - m \cdot z)^m \cdot (\nu - n \cdot z)^n}. \tag{11}$$

Setzt man in Gleichung (11) $\nu = \infty$, so resultiert:

$$k = \frac{z \cdot \nu^{m-1}}{(1 - m \cdot z)^m}.$$

Damit k, die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes, endlich bleibt, muss demnach beim Molbruch $q_a = 0$ ($\nu = \infty$) für alle Werte von $m > 1$ die Zahl z der Mole Verbindung gleich Null werden; nur für $m = 1$ ergibt sich:

$$k = \frac{z}{1 - z},$$

das heisst:

$$z = \frac{k}{k + 1}.$$

Hat man also durch irgendwelche Messungen für eine Reihe von Molbrüchen die betreffenden Werte von z bestimmt und strebt die durch diese Werte hindurchgelegte Kurve für den Molbruch $q_a = 0$ einem von Null verschiedenen Grenzwert zu, so ist damit der Beweis für $m = 1$ geliefert. Um eine solche Kurve zu erhalten, führen wir in Gleichung (7) den Wert für z_a aus (8) ein:

$$\varphi = (1 - m \cdot z) \cdot \alpha + f \cdot z \cdot \beta = z \cdot (f \cdot \beta - m \cdot \alpha) + \alpha$$

oder:

$$\varphi - \alpha = z \cdot x \tag{12}$$

wenn wir zur Abkürzung $(f \cdot \beta - m \cdot \alpha) = x$ setzen. Haben wir also bei einem Stoffpaar die Werte φ der spez. Drehungen für eine Reihe von Konzentrationen bestimmt und ziehen wir von ihnen den Wert α

[1]) W. Deutschmann, Diss. S. 10.

für die reine aktive Substanz ab, so erhalten wir eine Zahlenreihe, welche uns — bis auf einen konstanten Faktor x — die x-Werte liefert; wir können also auf sie die obigen Überlegungen anwenden.

Eine ganz entsprechende Ableitung kann man für den n-Wert geben. Stellen wir zu diesem Zwecke solche Gemische über das ganze Konzentrationsgebiet her, welche jeweils ein Mol inaktiver Substanz B und ν Mole aktiver Substanz A enthalten, so gelten statt (8) und (9) folgende Gleichungen:

$$x_a + m \cdot x = \nu, \tag{13}$$

$$x_b + n \cdot x = 1. \tag{14}$$

Gleichung (10) bleibt ungeändert. ν ist in diesem Falle gleich $q_a : q_b$. Einsetzen der Werte für x_a und x_b aus (13) und (14) in (10) ergibt:

$$k = \frac{x \cdot [1 + \nu - (m + n - 1) \cdot x]^{m+n-1}}{(\nu - m \cdot x)^m \cdot (1 - n \cdot x)^n}.$$

Für $\nu = \infty$ wird:

$$k = \frac{x \cdot \nu^{n-1}}{(1 - n \cdot x)^n},$$

woran wir dieselben Überlegungen knüpfen wie oben. Auch hier kommen wir für $n = 1$ zu demselben Grenzwert:

$$x = \frac{k}{k+1} \quad \text{für} \quad \nu = \infty.$$

Da wir jedoch diesmal immer $\nu \cdot M_a$ Gramm aktiver Substanz angewandt haben, so gilt statt (7) jetzt die Gleichung:

$$\varphi = \frac{x_a}{\nu} \cdot \alpha + \frac{f}{\nu} \cdot x \cdot \beta,$$

oder mit Benutzung des Wertes von x_a aus (13):

$$\varphi = \frac{x}{\nu} \cdot (f \cdot \beta - m \cdot \alpha) + \alpha$$

oder:

$$\nu \cdot (\varphi - \alpha) = x \cdot x.$$

Multiplizieren wir also die Werte der Gleichung (12) mit $\nu = q_a : q_b$, so erhalten wir eine Zahlenreihe, welche uns die durch Gleichung (13) und (14) definierten x-Werte liefert. Tragen wir sie als Funktion von q_a auf und strebt die so festgelegte Kurve für den Molbruch $q_a = 1$ einem von Null verschiedenen Grenzwerte zu, so ist damit der Beweis für $n = 1$ geliefert.

Ist eine der beiden Zahlen m und n oder auch beide von eins

verschieden, so kann — bei hinreichender Messgenauigkeit — die im folgenden abgeleitete Beziehung zu ihrer Bestimmung führen. Schreiben wir Gleichung (11) folgendermassen:

$$k \cdot (1 - m \cdot z)^m \cdot (\nu - n \cdot z)^n - z \cdot [1 + \nu - (m + n - 1) \cdot z]^{m+n-1} = 0$$

dividieren wir durch $(1 + \nu)^{m+n}$ und nennen wir den Ausdruck: $z : (1 + \nu) = z'$, so wird, unter Benutzung von (3) und (4):

$$k \cdot (q_a - m \cdot z')^m \cdot (q_b - n \cdot z')^n - z' \cdot [1 - (m + n - 1) \cdot z']^{m+n-1} = 0.$$

Um denjenigen Wert von q_a zu bestimmen, für den z' ein Maximum wird, differenzieren wir partiell nach q_a, unter Berücksichtigung der Beziehung: $q_b = 1 - q_a$:

$$m \cdot k \cdot (q_a - m \cdot z')^{m-1} \cdot (q_b - n \cdot z')^n - n \cdot k \cdot (q_a - m \cdot z')^m \cdot (q_b - n \cdot z')^{n-1} = 0,$$

woraus hervorgeht:

$$q_a : q_b = m : n.$$

Berechnet man also die z'-Werte, indem man die Werte der Gleichung (12) mit $\frac{1}{1+\nu} = q_a$ multipliziert, und trägt man sie als Funktion von q_a auf, so kann man aus der Lage des Maximums der durch diese Punkte gelegten Kurve die Werte m und n der chemischen Reaktionsgleichung: $mA + nB = A_m B_n$ bestimmen.

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die hier abgeleiteten Beziehungen für die z-Werte ganz allgemeine Gültigkeit bei binären Gemischen besitzen, was für eine Eigenschaft man auch immer untersuchen mag; nur hat man in jedem Falle klarzustellen, in welcher Beziehung die gemessenen Werte zu den z-Werten stehen.

§ 3. Berechnung eines Beispiels.

Sucht man in der Literatur nach Beispielen, auf die sich die oben abgeleiteten Gleichungen anwenden lassen, so stösst man insofern auf Schwierigkeiten, als die Lösungsmittel, wie Toluol, Nitrobenzol, Wasser, Essigsäure, Alkohol usw. mehr oder weniger assoziiert sind, während über den Assoziationsgrad der aktiven Substanz meist nichts bestimmtes ausgesagt werden kann. In der Arbeit von O. Scheuer: „Physiko-chemische Studien an binären Gemischen mit einer optisch-aktiven Komponente“[1]) finden sich Untersuchungen über das Gemisch

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 513 (1910).

Äthylenbromid-Diäthyldiacetyltartrat. Hierbei ist wenigstens von dem inaktiven Stoff, Äthylenbromid, durch die Dampfspannungsmessungen v. Zawidzkis und die darauf fussenden Berechnungen Dolezaleks[1]) bekannt, dass er bei der Versuchstemperatur 76·75° völlig monomolekular ist, während über den Molekularzustand des Tartrats nichts näheres bekannt ist. Ich habe an anderer Stelle[2]) gezeigt, dass man aus den Dichtekurven binärer Gemische ihre molekulare Konstitution erschliessen kann; betreffs Einzelheiten muss ich auf diese Arbeit verweisen. Die „Mischungsregel" für die spez. Volumina wird darnach durch eine gerade Linie dargestellt, wenn man als Abszissen Gewichtsprozente aufträgt. In Fig. 1 habe ich die aus den Scheuerschen Messungen errechneten spez. Volumina des oben erwähnten Gemisches

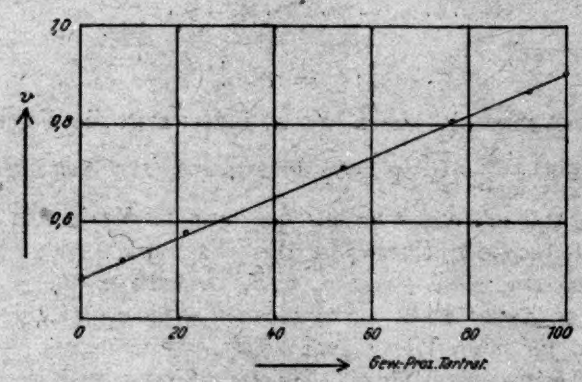


Fig. 1. Spez. Volumina des Gemisches Äthylenbromid-Tartrat.

als Funktion der Gewichtsprozente Tartrat aufgetragen (kleine Kreise). Wie man sieht, weichen sie nur sehr wenig von der Mischungsregel (gerade Linie) ab. Fig. 2 zeigt die Abweichungen in vergrössertem Massstabe. Wenn ihre Genauigkeit auch nicht sehr zuverlässig sein wird, so übersteigen sie doch die Messfehler bei weitem. Wir erhalten also eine S-Kurve, welche uns Assoziation der einen Komponente und gleichzeitig Verbindungsbildung zwischen ihnen anzeigt. Die assoziierte Komponente kann in unserem Falle nur das Tartrat sein. Wir wollen daher im folgenden die Ansätze entwickeln, wie sie sich für den Fall ergeben, dass sich bei der Mischung nicht nur eine Reaktion

[1]) Zeitschr. f. pys. Chem. 64, 730 (1908).

[2]) W. Deutschmann, Diss. S. 8.

im Sinne der Gleichung:

$$mA + nB = A_m B_n,$$

sondern auch ein Zerfall von aktiven Bimolekeln in aktive Einzelmolekeln im Sinne der Gleichung:

$$A_2 = 2A$$

vollzieht. Es ist dann folgendermassen anzusetzen:

$$x_{a_1} + 2x_{a_2} + m \cdot x = 1, \tag{15}$$

$$x_b + n \cdot x = \nu, \tag{16}$$

$$k_1 \cdot x_{a_1}^2 = x_{a_2} \cdot (x_{a_1} + x_{a_2} + x_b + x), \tag{17}$$

$$k_2 \cdot x_{a_1}^m \cdot x_b^n = x \cdot (x_{a_1} + x_{a_2} + x_b + x)^{m+n-1}. \tag{18}$$

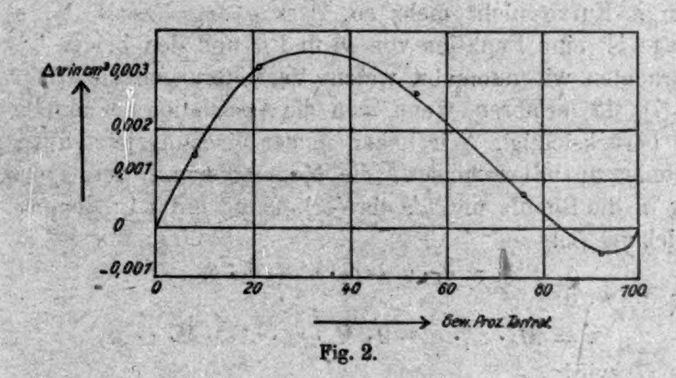


Fig. 2.

Dabei bedeuten:

x_{a_1} = Anzahl der Monomole aktiver Substanz,
x_{a_2} = Anzahl der Bimole aktiver Substanz,
x_b = Anzahl der Mole inaktiver Substanz,
x = Anzahl der Mole aktiver Verbindung,
k_1 = Gleichgewichtskonstante der Assoziation,
k_2 = Gleichgewichtskonstante der Verbindungsbildung.

Führt man aus Gleichung (16) den Wert für x_b in (18) ein, so ergibt sich:

$$k_2 = \frac{x \cdot [x_{a_1} + x_{a_2} + \nu - (n-1) \cdot x]^{m+n-1}}{x_{a_1}^m \cdot (\nu - n \cdot x)^n}.$$

Für $\nu = \infty$ wird:

$$k_2 = \frac{x \cdot \nu^{m-1}}{x_{a_1}^m}.$$

Da $x_{a_1} \leq \frac{1}{m}$ ist, so verlangt diese Gleichung, genau wie oben, $x = 0$ für $m > 1$. Eine entsprechende Rechnung lässt sich, auch wie oben, für die Zahl n durchführen; man erhält dabei für $\nu = \infty$ folgende Gleichung:

$$k_2 = \frac{x \cdot \left(1 + \frac{1}{\sqrt{4 k_2 + 1}}\right)^{m+n-1} \cdot \nu^{n-1}}{(1 - n \cdot x)^n},$$

welche ebenfalls erfordert: $x = 0$ für $n > 1$.

Es ist also auch bei Assoziation der aktiven Komponente das Auftreten gewisser, von Null verschiedener Grenzwerte der beiden x-Kurven ein Beweis für die Bindung 1 : 1, jedoch liegt der Maximalwert der x'-Kurve nicht mehr so, dass $q_a : q_b = m : n$ ist, sondern seine Lage ist eine Funktion von m und n und den beiden k-Werten.

Betrachten wir nunmehr, welche Veränderungen die Gleichungen (1), (6), (7), (12) erfahren, wenn man die Assoziation der aktiven Komponente berücksichtigt. Wir haben in der Mischung jetzt drei aktive Bestandteile zu unterscheiden, die Monomole mit der spezifischen Drehung α, die Bimole mit α', die Verbindung mit β[1]); demnach wird aus Gleichung (1):

$$\varepsilon = g_1 \cdot \alpha + g_2 \cdot \alpha' + g_3 \cdot \beta.$$

Aus (6) wird:

$$\varepsilon = M_a \cdot x_{a_1} \cdot \alpha + 2 \cdot M_a \cdot x_{a_2} \cdot \alpha' + M \cdot x \cdot \beta.$$

Aus (7) wird:

$$\varphi = x_{a_1} \cdot \alpha + 2 x_{a_2} \cdot \alpha' + f \cdot x \cdot \beta.$$

Die Frage, ob und inwieweit die Bimole eine andere Drehung zeigen als die Monomole, ist verschiedentlich untersucht worden[2]), ohne dass sich eine bestimmte Antwort ergeben hätte. H. Landolt[3]) z. B. sagt: „Während es nicht verständlich erscheint, wie durch Assoziation von nur zwei oder wenigen Molekülen, deren ursprüngliches Drehungsvermögen sich ändern soll, ...". Ich möchte dieser Auffassung entgegenhalten, dass es dann ebensowenig verständlich erscheinen würde, warum z. B., um irgendeine Substanz herauszugreifen, Äthylamyl, Propylamyl, Butylamyl nicht dieselbe molekulare Drehung zeigen, denn

---

[1]) Bei dieser Art der Definition wird natürlich die Drehung der reinen aktiven Substanz nicht durch α dargestellt, sondern ist eine leicht abzuleitende Funktion von α, α' und k_1.

[2]) H. Landolt, Das optische Drehvermögen, 2. Aufl. 1898, S. 201 ff.

[3]) Loc. cit. S. 205.

auch hier handelt es sich um eine Valenzbetätigung, genau so fern oder nah vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, wie bei der Assoziation. Ohne von meinem prinzipiellen Standpunkte abzuweichen, habe ich jedoch geglaubt, im vorliegenden Falle $\alpha' = \alpha$ setzen zu dürfen, und zwar aus folgendem Grunde. Setzt man α' von α verschieden, so hat man nicht nur eine weitere Konstante zu berechnen, sondern vor allem werden die ganzen folgenden Gleichungen bei weitem nicht so übersichtlich; ich habe daher eine etwas ungenauere, aber übersichtliche Rechnung einer genauen aber äusserst weitschweifigen mit Rücksicht auf Klarheit der Darstellung dieses an sich komplizierten Gebietes vorgezogen. Unter dieser Annahme wird dann aus (19):

$$\varphi = \alpha \cdot (x_{a_1} + 2x_{a_2}) + f \cdot x \cdot \beta$$

oder mit Benutzung von (15):

$$\varphi = \alpha \cdot (1 - m \cdot x) + f \cdot x \cdot \beta = x \cdot (f \cdot \beta - m \cdot \alpha) + \alpha$$

oder:

$$\varphi - \alpha = x \cdot x. \tag{20}$$

Wir haben also das sehr bemerkenswerte Resultat — immer unter der Voraussetzung $\alpha' = \alpha$ —, dass auch jetzt noch die $\varphi - \alpha$-Kurve ein Mass für die x-Werte gibt.

In Tabelle 1 gebe ich für das Gemisch Äthylenbromid-Diäthyldiacetyltartrat die aus den Scheuerschen Messungen für gerade Molenbrüche intrapolierten Werte von φ, $\varphi - \alpha$ und $\nu \cdot (\varphi - \alpha)$, und zwar für grün ($\lambda = 545{\cdot}59\ \mu\mu$).

Tabelle 1.

q_a	φ	$\varphi - \alpha$	$\nu \cdot (\varphi - \alpha)$
0·0	— 4·68	— 9·83	0·00
0·1	— 2·94	— 8·09	— 0·90
0·2	— 1·26	— 6·41	— 1·60
0·3	+ 0·11	— 5·04	— 2·16
0·4	+ 1·16	— 3·99	— 2·66
0·5	+ 1·92	— 3·23	— 3·23
0·6	+ 2·63	— 2·52	— 3·78
0·7	+ 3·26	— 1·89	— 4·41
0·8	+ 3·92	— 1·23	— 4·92
0·9	+ 4·51	— 0·64	— 5·76
1·0	+ 5·15	0·00	—

Aus Fig. 3 geht deutlich hervor, dass beide Kurven einem von Null verschiedenen Grenzwerte zustreben; damit ist der Beweis für die Bindung 1 : 1 erbracht. In Fig. 4 bringe ich eine graphische Zu-

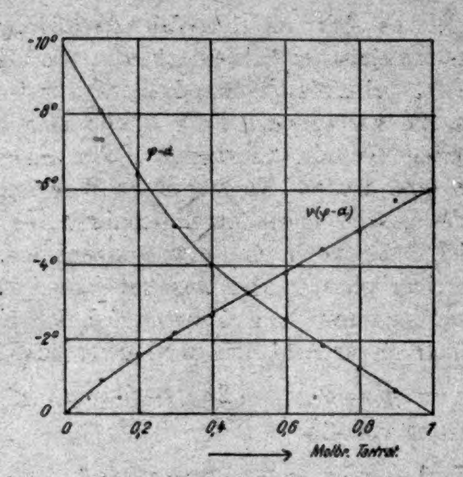


Fig. 3. $\varphi - \alpha$ **-Kurve und** $\nu \cdot (\varphi - \alpha)$**-Kurve.**

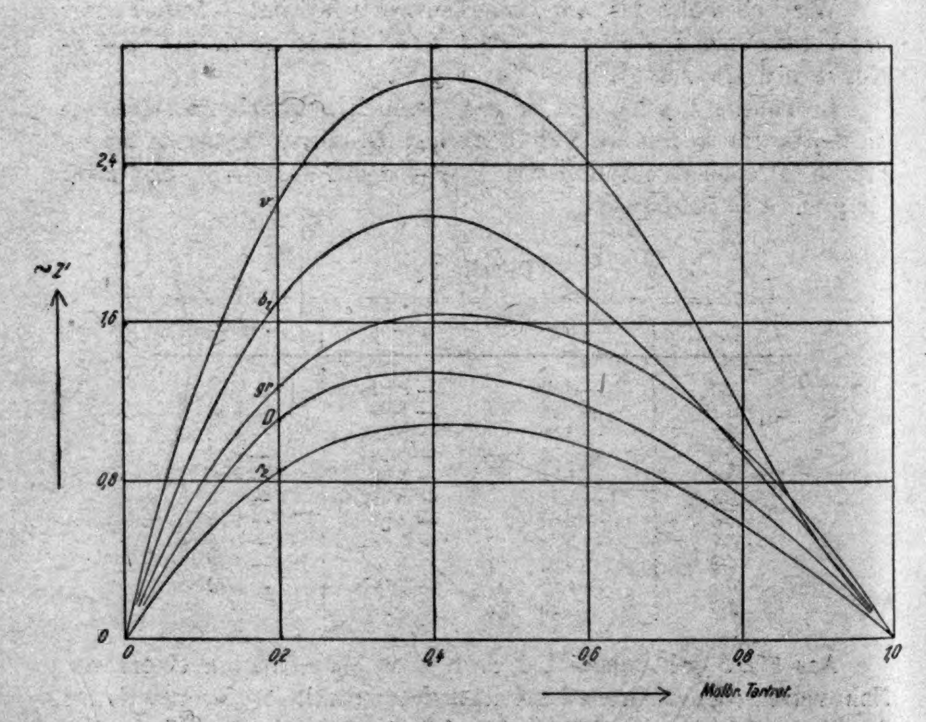


Fig. 4. Kurven der z'**-Werte.**

sammenstellung der x'-Werte $\left(x' \sim \frac{\varphi - \alpha}{1 + \nu}\right)$ für alle von Scheuer untersuchten Farben, und zwar entsprechen den Bezeichnungen folgende Wellenlängen:

r_2 = rot = 652·76 $\mu\mu$
D = D-Linie = 589·03 „
gr = grün = 545·59 „
b_1 = blau = 474·97 „
v = violett = 434·62 „

g = gelb = 578·36 $\mu\mu$ habe ich, als der D-Linie zu sehr benachbart, nicht berücksichtigt.

Die x'-Kurven müssten, der Theorie nach, alle ähnlich sein, d. h. durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor auseinander hervorgehen; denn in der aus (20) hervorgehenden Gleichung:

$$\frac{\varphi - \alpha}{1 + \nu} = x' \cdot (f \cdot \beta - \alpha)$$

ändert sich beim Übergang zu einer anderen Farbe nur der Faktor $(f \cdot \beta - \alpha)$. Wie man aus der Fig. 4 ersieht, ist dies im allgemeinen auch der Fall, nur für die Kurven für blau und violett zeigt sich bei höheren Molbrüchen eine deutliche Abweichung, aus der wir entnehmen können, dass für diese Farben die Beziehung $\alpha' = \alpha$ am wenigsten erfüllt ist. Natürlich macht sich dieser Unterschied auf der Seite der hohen Tartratkonzentrationen viel stärker bemerkbar als dort, wo das Tartrat durch Verdünnung fast gänzlich in Monomole zerspalten ist. Des weiteren ist aus der Figur zu ersehen, dass infolge der Assoziation des Tartrats das Maximum der x'-Kurven nicht beim Molbruch $q_a = 0·5$, sondern etwa bei $q_a = 0·4$ liegt.

Unsere bisherigen Betrachtungen können wir dahin zusammenfassen, dass wir durch die optischen Untersuchungen genau zu demselben Resultat kommen, wie durch die Untersuchung der spez. Volumina: 1. bildet sich im Gemisch eine Verbindung, 2. ist das Tartrat assoziiert. Darüber hinaus haben wir noch durch die x-Kurven festgestellt, dass $m = n = 1$ ist.

Um eine Berechnung sämtlicher Kurven vornehmen zu können, haben wir also nichts anderes zu tun, als in den Gleichungen (15) bis (18) $m = n = 1$ zu setzen:

$$x_{a_1} + 2x_{a_2} + x = 1 \tag{21}$$

$$x_b + x = \nu \tag{22}$$

$$k_1 \cdot x_{a_1}^2 = x_{a_2} \cdot (x_{a_1} + x_{a_2} + x_b + x) \tag{23}$$

$$k_2 \cdot x_{a_1} \cdot x_b = x \cdot (x_{a_1} + x_{a_2} + x_b + x) \tag{24}$$

Elimination von z_{a_1}, z_{a_2}, z_{b_2} aus (21), (22), (23) ergibt:

$$k_2^2 \cdot (\nu - z)^2 \cdot (1 - z) = z \cdot [(\nu - z) \cdot (1 + \nu - z) \cdot k_2 + z \cdot (1 + 2\nu - z) \cdot k_1]. \quad (25)$$

Von jetzt ab wollen wir, falls ein z-Wert zu einem ganz bestimmten Wert von ν gehört, diesen Wert von ν als Index zu z hinzufügen. Es würde also bedeuten: z_1 den Wert von z für $\nu = 1$ usw. Ausserdem wollen wir für $(\varphi - \alpha)$ die Abkürzung s einführen; Gleichung (20) lässt sich dann folgendermassen schreiben:

$$z = \frac{s}{x}. \quad (26)$$

Wollen wir nun aus Gleichung (25) und (26) die Zahlenwerte für k_1, k_2 und x berechnen, so haben wir in ihnen nacheinander irgend drei Werte für ν einzusetzen. Wir wählen der Einfachheit halber: a) $\nu = 1$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = \infty$.

a) $\nu = 1$.

Aus (25) wird dann:

$$k_2^2 \cdot (1 - z_1)^3 = z_1 \cdot [(1 - z_1) \cdot (2 - z_1) \cdot k_2 + z_1 \cdot (3 - z_1) \cdot k_1].$$

Setzen wir hierin den aus (26) folgenden Wert: $z_1 = s_1 : x$ ein, so wird:

$$k_2^2 \cdot (x - s_1)^3 = s_1 \cdot [(x - s_1) \cdot (2x - s_1) \cdot k_2 + s_1 \cdot (3x - s_1) \cdot k_1]. \quad (27)$$

b) $\nu = 2$.

In ganz derselben Weise ergibt sich:

$$k_2^2 \cdot (x - s_2)(2x - s_2)^2 = s_2 \cdot [(2x - s_2) \cdot (3x - s_2) \cdot k_2 + s_2 (5x - s_2) \cdot k_1]. \quad (28)$$

Aus (27) und (28) eliminieren wir k_1. Wir erhalten dann folgende Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} s_1^2 \cdot (3x - s_1) \cdot [(x - s_2) \cdot (2x - s_2)^2 \cdot k_2 - s_2 \cdot (2x - s_2) \cdot (3x - s_2)] \\ = s_2^2 \cdot (5x - s_2) \cdot [(x - s_1)^3 \cdot k_2 - s_1 \cdot (x - s_1)(2x - s_1)]. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

c) $\nu = \infty$.

Aus (25) wird in diesem Falle:

$$k_2 \cdot (1 - z_\infty) = z_\infty.$$

Mit Benutzung von (26):

$$k_2 = \frac{s_\infty}{x - s_\infty}. \quad (30)$$

Setzen wir diesen Wert für k_2 in (29) ein, so erhalten wir eine Gleichung für x, welche sich auf folgende quadratische Gleichung reduziert:

$$\left.\begin{aligned} & x^2 \cdot [6 s_1^2 \cdot (2 s_\infty - 3 s_2) - 5 s_2^2 \cdot (s_\infty - 2 s_1)] - x \cdot [2 s_1^3 \cdot (2 s_\infty - 3 s_2) \\ & \quad - s_2^3 \cdot (s_\infty - 2 s_1) + s_1 \cdot s_2 \cdot s_\infty (6 s_1 - 5 s_2)] \\ & \quad = s_1 \cdot s_2 \cdot s_\infty \cdot (s_2^2 - 2 s_1^2). \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Zur Berechnung von x entnehmen wir der $(\varphi - \alpha)$-Kurve für grün (Fig. 3) folgende Werte:

Tabelle 2.

ν	$q_a = \frac{1}{1+\nu}$	$s = \varphi - \alpha$
1	0·500	− 3·23
2	0·333	− 4·65
∞	0·000	− 9·83

Mit Hilfe der s-Werte ergibt sich dann folgende numerische Gleichung für x:

$$6{\cdot}91 x^2 + 425{\cdot}38 x = -111{\cdot}72.$$

Deren Wurzeln lauten:

$$x_1 = -61{\cdot}3^{1)} \qquad x_2 = -0{\cdot}263.$$

Der Wert für x_2 scheidet aus, da er einen positiven, also unmöglichen Wert für β liefert. Aus Gleichung (30) ergibt sich nunmehr sofort:

$$k_2 = 0{\cdot}191.$$

Zur Berechnung von k_1 benutzen wir Gleichung (27). Aus ihr folgt:

$$k_1 = \frac{k_2 \cdot (x - s_1) \cdot [k_2 \cdot (x - s_1)^2 - s_1 \cdot (2x - s_1)]}{s_1^2 \cdot (3x - s_1)}.$$

Daraus berechnet sich:

$$k_1 = 1{\cdot}52.$$

Gleichung (30) können wir folgendermassen umformen:

$$x = s_\infty \cdot \frac{k_2 + 1}{k_2}.$$

Wir können also nunmehr für alle Farben mit Hilfe des Wertes für k_2 und des Wertes für s_∞ die x-Werte der Tabelle 3 berechnen.

---

[1]) Sämtliche hier folgenden berechneten Zahlenwerte sind auf drei Stellen abgerundet. Die Rechnung habe ich mit den genaueren Werten durchgeführt, ich bin aber weit davon entfernt, anzunehmen, dass die oben mitgeteilten drei Stellen noch Anspruch auf Genauigkeit haben. Vgl. auch die spätere Diskussion der Resultate.

Tabelle 3.

Farbe	α	s_∞	x	β
r_2	+ 4·83	− 6·68	− 41·7	− 22·4
D	+ 5·17	− 8·21	− 51·2	− 27·9
gr	+ 5·15	− 9·83	− 61·3	− 34·1
b_1	+ 3·39	− 12·54	− 78·2	− 45·4
v	+ 0·20	− 17·00	− 106·0	− 64·2

Obwohl in die folgenden Rechnungen nur der Wert von x eingeht, ist es doch von Interesse, daraus den Wert von β, d. h. die spez. Drehung der Verbindung, für alle Farben abzuleiten. Definitionsgemäss ist:

$$x = f \cdot \beta - \alpha,$$

wobei $f = M : M_a$ ist. Nun ist das Molekulargewicht M_a des Tartrats 290·14, das Molekulargewicht M_b des Äthylenbromids 187·97, also das

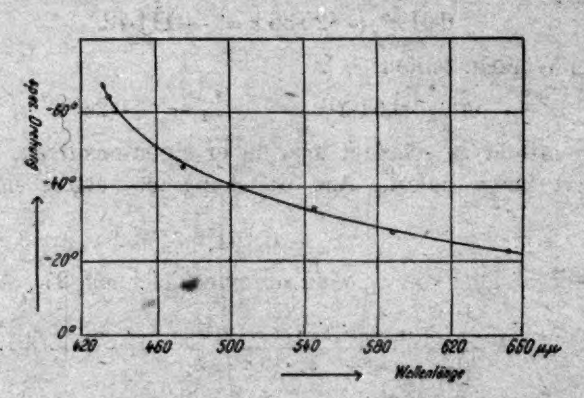


Fig. 5. Dispersion der Verbindung.

Molekulargewicht M der Verbindung $M_a + M_b = 478·11$, mithin $f = 1·6479$. Damit berechnen sich die Werte für β der letzten Spalte in Tabelle 3. Fig. 5 zeigt, dass die Verbindung im Gegensatz zum reinen Tartrat, eine völlig normale Dispersion hat. Auf die Dispersionsanomalie des Tartrats werden wir weiter unten zu sprechen kommen.

Mit Hilfe der berechneten k-Werte und x-Werte müssen sich nun, nach unserer Theorie, die spez. Drehungen für alle Konzentrationen und alle Farben darstellen lassen in Übereinstimmung mit den Scheuerschen Messresultaten, welche in Fig. 6 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt sind. Um den Nachweis führen zu können, hätte

man zunächst für die verschiedensten ν-Werte aus Gleichung (25) die dazugehörigen z-Werte zu berechnen. Wir ziehen die umgekehrte Berechnung, weil einfacher, vor, d. h. wir wollen aus derselben Gleichung für bestimmte z-Werte die dazugehörigen ν-Werte berechnen. Lösen wir Gleichung (25) nach ν auf, so erhalten wir:

$$\nu^2 \cdot k_2 \cdot [k_2 - z(k_2 + 1)] - \nu \cdot z \cdot [k_2 + 2k_2^2 + 2z \cdot (k_1 - k_2 - k_2^2)]$$
$$= z^2 \cdot (1 - z) \cdot (k_1 - k_2 - k_2^2).$$

Mit Einsetzung der für k_1 und k_2 gefundenen Werte berechnen sich die ν-Werte der Tabelle 4.

Tabelle 4.

z	ν	$q_a = 1:(1+\nu)$
0·02	0·259	0·794
0·04	0·649	0·607
0·06	1·254	0·444
0·09	2·993	0·250
0·12	7·738	0·115
0·16	∞	0·000

Mit Hilfe von Gleichung (20) können wir nunmehr φ berechnen und mit den beobachteten Werten vergleichen:

$$\varphi = z \cdot x + \alpha.$$

Tabelle 5.

q_a	rot		*D*-Linie		grün		blau		violett	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1·000	+ 4·83	(+ 4·83)	+ 5·17	(+ 5·17)	+ 5·15	(+ 5·15)	+ 3·39	(+ 3·39)	+ 0·20	(+ 0·20)
0·794	+ 4·07	+ 4·00	+ 4·20	+ 4·15	+ 3·88	+ 3·92	+ 2·17	+ 1·83	− 1·30	− 1·92
0·607	+ 3·22	+ 3·16	+ 3·24	+ 3·12	+ 2·67	+ 2·70	+ 0·54	+ 0·26	− 3·73	− 4·04
0·444	+ 2·40	+ 2·33	+ 2·13	+ 2·09	+ 1·50	+ 1·47	− 1·34	− 1·30	− 6·18	− 6·16
0·250	+ 1·00	+ 1·08	+ 0·23	+ 0·56	− 0·53	− 0·37	− 4·20	− 3·65	− 9·62	− 9·34
0·115	− 0·35	− 0·17	− 1·30	− 0·97	− 2·68	− 2·21	− 6·87	− 5·99	− 12·86	− 12·52
0·000	− 1·85	(− 1·85)	− 3·04	(− 3·04)	− 4·68	(− 4·68)	− 9·15	(− 9·15)	− 16·80	(− 16·80)

Vgl. Tabelle 5 und Fig. 6, in welcher die berechneten Werte durch Kreuze dargestellt sind. Wie man sieht, werden sämtliche Kurven in ihrem ganzen Verlauf ziemlich gut wiedergegeben. Die grössten Ab-

weichungen zeigen sich bei blau und violett. Sind sie, wie zu vermuten, aus dem Umstand zu erklären, dass eben nicht, wie angenommen, die spez. Drehung der Monomole gleich der der Bimole ist, so ergibt sich daraus, dass bei dem Tartrat die Farben blau und violett die grössten Abweichungen in der Drehung der Mono- und Bimole zeigen, während die anderen Farben bessere Übereinstimmung zeigen, die beste rot.

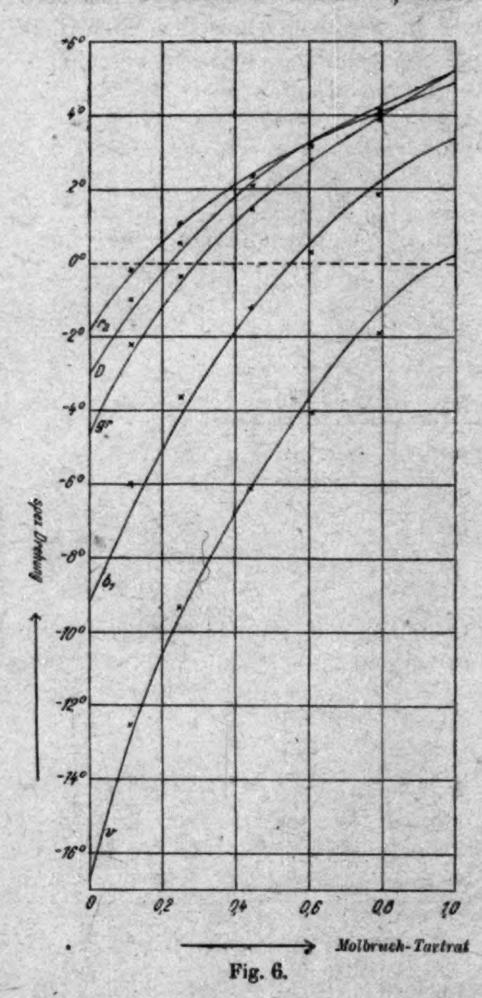


Fig. 6.

Die unseren Rechnungen zugrunde liegende Theorie ist also imstande, die Veränderlichkeit der spez. Drehung, ihr Umschlagen in das entgegengesetzte Vorzeichen, kurz, den Verlauf sämtlicher beobachteten Kurven zu erklären und in befriedigender Übereinstimmung mit den Messresultaten zu berechnen. Sie gibt ferner die Möglichkeit, die Dispersion jedes einzelnen Gemisches mit wenigen Konstanten zu berechnen. Es sei besonders darauf hingewiesen, dass diese Konstanten nicht, wie bei den bisher vorliegenden Formeln für die spez. Drehung, die Rolle von Rechnungsgrössen spielen, sondern dass ihnen, gemäss ihrer Herleitung, eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung zukommt.

§ 4. Reine Substanzen.

Die Dispersion des reinen Tartrats ist anomal; sie ist von Scheuer ausser bei der oben erwähnten Temperatur von 76·75° auch noch bei 99·0° untersucht worden. Tabelle 6 gibt zum Vergleich die Werte

Scheuers bei beiden Temperaturen. Man erkennt ohne weiteres, dass die Abweichung vom normalen Verhalten bei der höheren Temperatur längst nicht mehr so gross ist, als bei der niederen. Die starke Abhängigkeit der spez. Drehung von der Temperatur erklärt sich ungezwungen aus der Assoziation des Tartrats. Durch die Temperaturerhöhung werden nämlich, genau wie durch steigende Verdünnung, immer mehr Bimole in Monomole zerspalten. Haben nun, wie wir annehmen, die beiden Molekülarten verschiedene spez. Drehung, so müssen wir uns also bei höheren Temperaturen mehr und mehr

Tabelle 6.

Farbe	76·75°	99·0°
r_2	+ 4·833	+ 5·468
D	+ 5·173	+ 6·015
g	+ 5·181	+ 6·086
gr	+ 5·151	+ 6·135
b_1	+ 3·390	+ 4·815
v	+ 0·195	+ 2·392

dem Wert für die Monomole nähern, und dieser scheint, nach den Werten der Tabelle 6 durchaus normal hinsichtlich der Dispersion zu sein. Die anomale Dispersion des reinen Tartrats wäre demnach nur eine scheinbare, hervorgerufen durch die Bimolekeln; letztere könnten entweder selbst eine anomale, oder, was mir wahrscheinlicher erscheint, eine normale, aber negative Dispersion besitzen. Man hat also das reine Tartrat sozusagen als ein binäres Gemisch zweier aktiver Stoffe, der Monomole und der Bimole, anzusehen, dessen Dispersion, je nach den Werten für die Einzelsubstanzen, mehr oder weniger anomal sein kann. Es wäre also sehr wohl mit den Tatsachen vereinbar, wenn wir annehmen, dass der wahre Wert der spez. Drehung der Monomole (und natürlich auch der der Bimole) sich nicht mit der Temperatur ändert. Die vorstehenden Überlegungen führen zu folgenden beiden Schlüssen:

1. Die spez. Drehung der reinen Monomole liegt wesentlich höher als die des reinen Tartrats bei 76·75°.

2. Die Dispersion der reinen Monomole ist, im Gegensatz zu der des Tartrats bei 76·75°, völlig normal.

Wir werden sehen, dass eine weitere, von der obigen ganz unabhängige, aus unserer Theorie fliessende Überlegung zu genau denselben Resultaten führt. Betrachten wir nämlich das ebenfalls von

Scheuer untersuchte Gemisch Phenol-Diäthyldiacetyltartrat (Fig. 7), so bemerken wir die auffallende Tatsache, dass die Kurven für die spez. Drehung einen Minimalwert, etwa beim Molbruch 0·4, passieren, ähnlich wie es Nikotin in Wasser[1]) oder Kampher in Valeriansäure[2]) zeigt. Auch diese merkwürdige Erscheinung erklärt sich ganz ungezwungen. Wir hatten oben gesehen, dass, wenn in der chemischen

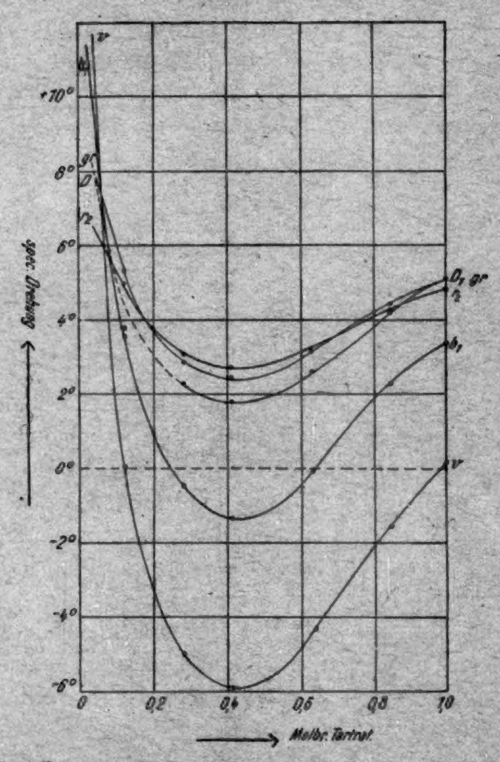


Fig. 7. Spez. Drehung des Gemisches Phenol-Tartrat.

Reaktionsgleichung $mA + nB = A_m B_n$ die Zahl $m > 1$ ist, dann für $\nu = \infty$ die Anzahl z der Mole Verbindung gleich Null ist. Das ist nun hier der Fall. Wäre die aktive Substanz nicht assoziiert, so müsste also für $\nu = \infty$ ($q_a = 0$) derselbe Wert beobachtet werden

[1]) Hein, Über das spez. Drehungsvermögen und das Molekulargewicht des Nikotins in Lösungen, Inaug.-Diss. Berlin 1896.

[2]) H. Vogel, Über das optische Drehungsvermögen des Kamphers, Inaug.-Diss. Berlin 1892.

wie für $\nu = 0$ $(q_a = 1)$. In unserem Fall jedoch ist die aktive Substanz assoziiert, wir gehen daher auf Gleichung (19) zurück:

$$\varphi = x_{a_1} \cdot \alpha + 2x_{a_2} \cdot \alpha' + f \cdot x \cdot \beta.$$

Für $\nu = 0$ wird $x = 0$, während x_{a_1} und x_{a_2} zwei Zahlen sind, deren Grösse von der Gleichgewichtskonstante K_1 abhängt und die der Beziehung genügen:

$$x_{a_1} + 2x_{a_2} = 1.$$

Für $\nu = \infty$ wird jedoch nicht nur $x = 0$, sondern auch $x_{a_2} = 0$, da durch unendliche Verdünnung sämtliche Doppelmole in einfache zerspalten sind. Demnach wird $x_{a_1} = 1$ und $\varphi = \alpha$. Die für $q_a = 0$ extrapolierten Kurvenwerte geben uns also die wahren spez. Drehungen der reinen Monomole an. Diese sind, wie aus Fig. 7 zu ersehen:

1. wesentlich höher als die Werte des reinen Tartrats,

2. zeigen sie offenbar eine ganz normale Dispersion für die reinen Monomole an[1]).

Leider sind die Konzentrationen der am weitesten links liegenden Punkte nicht klein genug, um den Wert für die Monomole mit Sicherheit zu extrapolieren, da, wie man sieht, die Kurven hier ziemlich steil verlaufen. Immerhin können wir soviel sagen, dass die aus der Temperaturabhängigkeit der Dispersion des reinen Tartrats gezogenen Schlüsse ihre volle Bestätigung finden. Aber auch die im vorletzten Abschnitt des § 3 gezogenen Schlüsse werden durch Fig. 7 in vollem Umfange bestätigt: die Abweichungen in den spez. Drehungen des reinen Tartrats $(q_a = 1)$ und der reinen Monomole $(q_a = 0)$ sind für rot am geringsten, für blau und violett am grössten. Damit dürfte die dort vermutungsweise ausgesprochene Erklärung für die Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung eine sehr wesentliche Stütze erfahren haben.

Ist eine optisch aktive Substanz nicht assoziiert, besteht sie also nur aus Monomolen, so darf sich nach obigem ihre spez. Drehung bei Temperaturerhöhung nicht ändern. Annäherungsweise ist das bei der zweiten, von Scheuer untersuchten Substanz, *l*-Menthol, der Fall. In Tabelle 7 gebe ich seine Messresultate wieder. Im Gegensatz zum Tartrat ändern die Werte sich bei Temperaturerhöhung nur äusserst wenig, so dass wir daraus schliessen können, dass das Menthol schon

[1]) Bei dem Wert von grün: $+3{\cdot}802$ für $q_a = 0{\cdot}1264$ ist offenbar ein grösserer Beobachtungsfehler unterlaufen. Er widerstreitet auch sonst dem stetigen Verlauf der übrigen Messungen.

bei 76·75° fast völlig monomolekular ist. Sehr bezeichnenderweise zeigt es denn auch eine völlig normale Dispersion. Auch in Lösungen

Tabelle 7.

Farbe	$\lambda_{\mu\mu}$	76·75°	99·0°
r_1	654·73	— 39·749	— 39·704
r_2	652·76	— 40·149	— 39·977
D	589·03	— 50·155	— 49·941
g	578·36	— 52·385	— 52·082
gr	545·59	— 59·419	— 59·072
b_2	469·91	— 82·056	— 81·255
db	436·48	— 97·592	— 96·886
v	434·62	— 98·584	— 98·080

ändert das Menthol seine spez. Drehung nur sehr wenig. Indessen scheinen hier die Dichtemessungen nicht so zuverlässig zu sein, dass man eine quantitative Auswertung vornehmen könnte.

§ 5. Zusammenfassung.

1. Unter Zuhilfenahme der Dolezalekschen Theorie der konzentrierten Lösungen lässt sich die spez. Drehung aktiver Substanzen in Lösungen berechnen, wenn man die Auffassung zugrunde legt: Die spez. Drehung einer aktiven Substanz ist für alle Konzentrationen und Lösungsmittel eine Konstante. Scheinbare Abweichungen erklären sich aus der Bildung aktiver Verbindungen zwischen den Komponenten oder durch Assoziation der aktiven Substanz. An dem Beispiel Äthylenbromid-Diäthyldiacetyltartrat wurde gezeigt, wie man im Falle, dass beide Einflüsse sich gleichzeitig geltend machen, die Rechnung zu gestalten hat, wobei der Einfachheit halber angenommen wurde, dass die spez. Drehung der Bimole gleich der der Monomole sei. Die geringen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung erklären sich aus dem Nichtzutreffen dieser Voraussetzung, in völliger Übereinstimmung mit anderweitigen Überlegungen.

2. Die starke Temperaturabhängigkeit der spez. Drehung bei vielen reinen aktiven Substanzen erklärt sich aus der Änderung des Assoziationsgrades der betreffenden Substanz mit der Temperatur und aus dem Umstand, dass die Bimole eine andere spez. Drehung zeigen als die Monomole.

Charlottenburg, Physik.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

Juni 1920.

Zur Frage nach der Existenz von Isotopen mit gleichem Atomgewicht[1].

Von

Stefan Meyer.

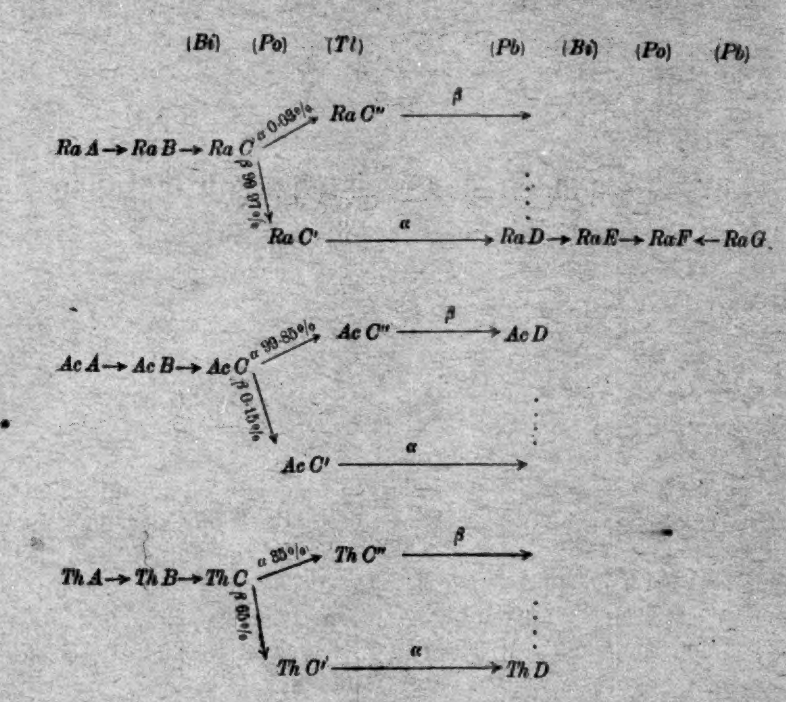
(Eingegangen am 3. 7. 20.)

Das Zerfallsschema der radioaktiven Elemente ist im allgemeinen zurzeit ziemlich vollständig bekannt. Wohl ist aus der steigenden Genauigkeit der Kenntnis der verschiedenen Konstanten mit jeder Dezimale ein weiteres Eindringen in das Verständnis des Atomaufbaues zu erhoffen, doch haben diese Detailforschungen zunächst nur für den kleinen Kreis der auf dem engeren Gebiete der Radiologie arbeitenden Forscher grössere Bedeutung.

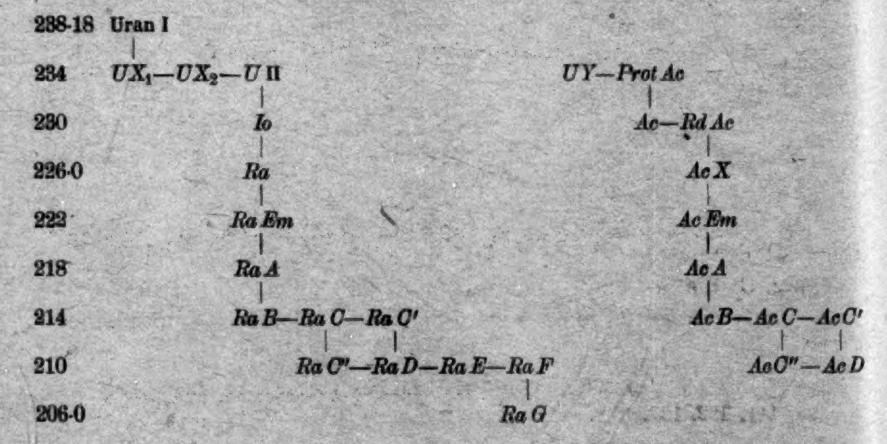
Eine gewisse Unsicherheit besteht aber noch betreffs der Actiniumfamilie, und im Zusammenhang damit scheinen mir allgemeineres Interesse auch jene Probleme zu verdienen, die sich mit den Fragen der Abzweigungen aus den Zerfallsreihen befassen, also der Gabelung, wie sie bei den *C*-Körpern der *Ra*–*Th*–*Ac*-Familien unter Abspaltung jeweils eines α- und eines β-Partikels auftreten, sowie bei der dualen Verwandlung unter zweifacher α-Emission des Uran einerseits über UX_1 in die Ionium-Radium-Reihe, anderseits über UY in die Actiniumfamilie. Dabei gelangt man nämlich zur Frage nach der Existenz von Isotopen mit gleichem Atomgewicht. Freilich von einer absoluten Identität der Atomgewichte kann man auch hier nicht sprechen; denn wenn z. B. die α- bzw. β-Emissionen nicht auch die genau gleichen Energiemengen mitführen, so werden sich — allerdings sehr kleine —

[1]) Auszug aus den Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Wien, Nr. 104, 111, 122, 127, 130.

Unterschiede auch dann im Atomgewicht finden, wenn z. B. ein D-Produkt aus einem C-Körper einmal durch eine α- (über C'') und



folgende β-Verwandlung entsteht, das andere Mal durch zuerst eintretende β- (über C') und folgende α-Emission.



Immerhin, gegenüber „Isotopen“, unter denen man chemische Stoffe versteht, deren Atome die gleiche Kernladung (Ordnungszahl) und kongruente Elektronenanordnung besitzen, deren sämtliche nur von diesen Konfigurationen bedingten physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch sind und die sich daher im allgemeinen nur durch ihr untereinander ein wenig (um einige Einheiten) verschiedenes Atomgewicht und durch ihre radioaktive Zerfallswahrscheinlichkeit unterscheiden, erhebt sich die grundsätzliche Frage, ob es auch „Isotope höherer Ordnung“ geben kann, d. h. Stoffe, bei deren Atomen nicht nur Kernladung und Elektronenanordnung dieselbe ist, sondern die ausserdem auch praktisch das gleiche Atomgewicht, die gleiche Kernmasse besitzen, die sich aber trotzdem in ihrer Stabilität und den Zerfallskonstanten nicht identisch erweisen[1]).

Von den bei den radioaktiven Familien auftretenden Isotopen, die in beliebigen Mischungen, also beispielsweise „Blei“ mit allen Verbindungsgewichten zwischen 206 und 208 auftreten können, sind wohl prinzipiell die F. W. Astonschen[2]) zu unterscheiden, die, soweit unsere bisherigen Erfahrungen lehren, stets in gleicher relativer Zusammensetzung, also beispielsweise Chlor (zusammengesetzt aus Atomen vom Atomgewicht 35 und 37) immer mit dem gleichen Verbindungsgewicht 35·457 vorhanden sind.

A. Die Endprodukte der Thoriumzerfallsreihe.

F. Soddy[3]) und seinen Mitarbeitern ist es 1914 gelungen, aus Ceyloner Thorit, der neben 61·95% ThO_2 nur etwa 0·85% U_3O_8 enthielt, das im Ausmass von 0·39% vorhandene Blei abzuscheiden und dafür das Atomgewicht 207·74 zu erhalten, welches dasjenige des gewöhnlichen Blei (207·18) wesentlich überschreitet, und damit den Beweis zu erbringen, dass ein stabiles *ThD* existiert.

O. Hönigschmid[4]) fand für dieses Material das Atomgewicht 207·77 und seither an einem von K. Fajans beschafften uranarmen Thorit[5]) für das *ThD* sogar 207·90, also Werte, die demjenigen, wel-

[1]) Vgl. hierzu Mitteil. aus dem Radiuminstitut Nr. 111; Wiener Ber. **127**, 1283 (1918).

[2]) Nature **104**, 393 (1919); **105**, 8, 231 (1920); Phil. Mag. (6) **38**, 707 (1919); **39**, 449 (1920).

[3]) F. Soddy und H. Hyman, Journ. Chem. Soc. **105**, 1402 (1914); Nature **94**, 615 (1915).

[4]) Bunsen-Gesellschaft, Dez. 1916; Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 161 (1917); F. Soddy, Nature **98**, 469 (1917).

[5]) O. Hönigschmid, Bunsen-Gesellschaft, März 1918; Chem.-Ztg. **42**, 201 (1918).

cher für das Ausgangsatomgewicht des Thor mit 232·12 berechenbar ist (208·1), schon sehr nahe kommen.

Damit war zwar die Annahme, dass *ThD* ein relativ kurzlebiges Element sei (Halbierungszeit etwa 10^6 Jahre), die A. Holmes und R. W. Lawson[1]) zuerst gemacht hatten, unhaltbar geworden, die Gründe aber, welche jene Forscher zu diesem Schluss geführt hatten, waren noch nicht widerlegt. Diese bestanden im wesentlichen darin, dass, während in Uranerzen die Menge des bleiartigen *Ra G* mit steigendem geologischen Alter des Gesteins systematisch, wie es nach dem Uranzerfall zu erwarten war, zunahm, dies für das Thorblei (*ThD*) in Thormineralien, besonders bei Thoriten, nicht zutraf. Würde das *ThD* sich weiter verwandeln, so wäre das Manko erklärlich; dann aber müsste mit zunehmendem geologischen Alter das immer beigemischte *Ra G* immer mehr in den Vordergrund treten und so hohe Atomgewichte, wie sie tatsächlich für das Thorblei gefunden wurden, wären unmöglich.

Zwei Wege wurden beschritten, um diese Schwierigkeiten zu beheben. Den einen betrat R. W. Lawson[2]), welcher das Problem umkehrte und nach Gründen suchte, warum die geologischen Altersbestimmungen irrig gewesen sein könnten und zu dem Schluss gelangte, dass es sich sehr wohl um sekundäre Thormineralien handeln möge, deren Bleigehalt dementsprechend zu klein gefunden würde; ja er wurde sogar zu der Annahme gedrängt, dass Thormineralien eine allmähliche Umgestaltung in dem Sinne erfahren könnten, dass mit der Zeit Uran im Erze durch Thor verdrängt würde. Da in diesem Falle auch relativ mehr *Ra G* im Mineral verbleiben dürfte, als dem derzeitigen Urangehalt entspricht, sollten auch die Atomgewichte der *Ra G–Th D*-Gemische kleinere Werte liefern, als dem augenblicklichen Thor-Uran-Verhältnisse zuzuschreiben wäre; eine Voraussetzung, die tatsächlich bei allen bisher erhaltenen Atomgewichten der Thorbleiproben zutrifft[3]).

---

[1]) Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 70; Wiener Ber. **123**, 1373 (1914); Phil. Mag. (6) **28**, 823 (1914); **29**, 673 (1915); Nature **93**, 110, 479 (1914).

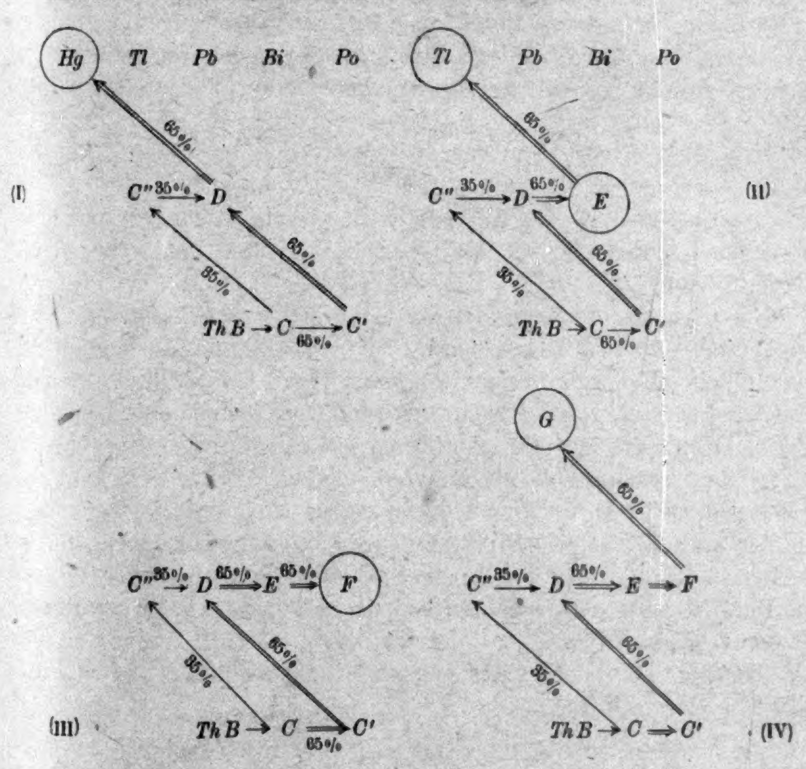
[2]) Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 100; Wiener Ber. **126**, 723 (1917); Die Naturwissenschaft **5**, 429, 452, 610, 709 (1917).

[3]) O. Hönigschmid, Chem. Zentralbl. **42**, 201 (1918); Bunsen-Gesellschaft 1918. Im Hinblick auf die Unstimmigkeiten des Atomgewichts von „Blei" aus Thormineralien verbleibt noch die Deutungsmöglichkeit, dass das Magma, aus welchem z. B. die Thorianite auskristallisierten, von Uran herstammendes *Ra G* (206·0) enthielt, das in wechselnden Verhältnissen mit dem Thor abgeschieden werden konnte. Eine Altersbestimmung aus dem „Blei"-Gehalt würde für solche Mineralien freilich illusorisch (vgl. Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 121; Wiener Ber. **128**, 901 (1919).

Den zweiten Weg wählte F. Soddy[1]) und ihm folgte A. Holmes[2]). Soddy weist darauf hin, dass Thorblei auf zwei Arten entstehe, indem 35% der *C*-Atome über *Th C″* und 65% derselben über *Th C′* sich weiter verwandeln; er nimmt an, dass nur die ersteren sich in ein stabiles *Th D* umsetzen, während 65% sich ähnlich wie die *Ra D*-Atome weiter verändern. Damit liesse sich sowohl die zu geringe gefundene Menge an Blei in den Thormineralien erklären, als auch — indem das vorhandene *Ra G* bloss neben dem stabilen Teil des Thorblei sich stärker bemerkbar macht — würde sich ein Atomgewicht ergeben, das etwa 207·74 im Falle des Soddyschen Thorit entspräche.

Diese geistvolle Hypothese, welche auf „Isotope höherer Ordnung" mit verschiedener Zerfallskonstante führt, wurde näher untersucht.

Als Zerfallsschemen kommen in Betracht:



---

1) Nature **99**, 244 (1917).
2) Nature **99**, 245 (1917).

Schema (I) verlangt, wenn 65% sich weiter verwandeln, das Auftreten von etwa doppelt soviel „*Hg*" als „*Pb*" im Erz — würden 65% *ThD* stabil sein, 35% weiter zerfallen, halb soviel „*Hg*" wie „*Pb*" —, da aber F. Soddy keine Spuren von *Hg* fand, so lehnt er bereits dieses Schema ab. Analoges gilt für (II), wenn schon *E* als zweites Endprodukt zu gelten hätte, indem Soddy auch kein Wismut nachweisen konnte.

Es galt nun festzustellen, ob das Thorblei noch einen neuen α-Strahler enthält oder entwickelt. Da im Ausgangsmaterial eine kleine Menge Uran vorkam, war naturgemäss im erhaltenen „Blei" mit einer Beimischung von *RaD* und seinen Folgeprodukten zu rechnen, und es galt zu zeigen, ob die gesamte vorhandene α-Strahlung sich auf *RaF* (Polonium) zurückführen lässt. Es ergab sich, dass, wenn aus der experimentell gefundenen Strahlungsintensität unter Annahme, die α-Strahlung entstamme Polonium, auf den zugehörigen Urangehalt zurückgerechnet wird, zu 0·4 g Blei 1·28 g Uran gehören sollten. Tatsächlich gibt F. Soddy[1]) für die Analysen seines Thorits an:

Th 54·45	*U* 1·61	*Pb* 0·36
57	1·03	0·4.

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende, besonders wenn die grossen Schwierigkeiten in der Urangehaltsbestimmung berücksichtigt werden.

Um übrigens die Natur der Strahlung sicherzustellen, wurde nach der Methode von H. Geiger und J. M. Nuttall[2]) die Reichweite bestimmt und mit derjenigen von Polonium verglichen. Alle Kurvenzüge verliefen konform, sowohl wenn das fragliche Element aus dem Thorblei elektrolytisch auf Platinkathoden bei Spannungen abgeschieden wurde, bei denen bloss *Po*, als bei solchen, bei denen auch die Wismutisotope (wie *RaE*) sich niederschlagen müssen. Es zeigte sich nur der eine Reichweitenknick, der dem Polonium entspricht und es findet sich keine Andeutung für die Existenz eines anderen α-Strahlers.

Das Präparat war rund anderthalb Jahre sich selbst überlassen gewesen; es muss daraus gefolgert werden, dass in dieser Zeit aus dem Thorblei kein α-Strahler entstehen kann, der sich neben Polo-

---

[1]) F. Soddy und H. Hyman, Trans. Chem. Soc. **105**, 1404 (1914); F. Soddy und A. F. R. Hitchins, Nature **98**, 469 (1917).

[2]) Vgl. St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, B. G. Teubner, Leipzig 1916, S. 257.

nium bemerkbar macht. Daraus ergibt sich ohne weiteres, dass, wenn aus *ThD* ein α-strahlendes *ThE* (*Bi*) oder ein α-strahlendes *ThF* (*Po*) entstünde, dasselbe so langlebig sein müsste, dass es im Verlauf von rund ein bis zwei Jahren trotz des Überschusses von *ThD* gegenüber *RaD* sich nicht nachweisen liess. Substanzen mit Halbierungszeiten von der Grössenordnung derer des *Ra* oder *Io* hätten sich immerhin der Beobachtung entzogen.

Es erübrigt sich die Diskussion der übrigen Schemata S. 411. Würde nach (II) über ein relativ langlebiges α-strahlendes *ThE* ein Thalliumisotop entstehen, so müsste hiervon, wenn 65 % Thorblei sich weiter verwandeln, rund doppelt soviel sich im Erz finden, als vom Blei (wenn 35 %, also der andere Zweig zum intastabilen *ThD* führen sollte, müsste immerhin die halbe Menge des *Pb* als *Tl* vorhanden sein). Tatsächlich fand F. Soddy in seinem Thorit ein wenig Thallium, das zu seiner chemischen und spektroskopischen Identifikation hinreichte, und F. Exner und E. Haschek haben anlässlich ihrer Spektraluntersuchungen an Pechblende aus Cornwallis beträchtliche Mengen von *Tl* in diesem Material gefunden. Ph. Hoernes in Atzgersdorf hat daraufhin eine sehr sorgfältige Analyse von 1 kg des thoriumreichen und sehr uranarmen Monazit vorgenommen, in welchem er wohl die erwartete Menge von Blei sowie geringe Spuren Wismut, jedoch kein Thallium nachweisen konnte. Danach darf es als wahrscheinlich gelten, dass in verschiedenen Thor- und Uranmineralien vorkommendes Thallium in diesen akzessorisch enthalten und nicht genetisch entstanden ist.

Was das Schema (IV) anbelangt, so würde dieses zu einem *ThG* vom Atomgewicht 204 führen. Da aber 65 % *ThG* vom Atomgewicht 204 und 35 % *ThD* vom Atomgewicht 208 ein Bleigemisch vom Äquivalentgewicht 205·41 ergäben und in ähnlicher Weise, wenn der andere Zweig sich weiter verwandelte, 65 % *ThD* + 35 % *ThG* ein solches von 206·60, so ist schon durch diese Zahlen die Unhaltbarkeit einer derartigen Auffassung erwiesen.

Sonach erübrigt sich als letzte Möglichkeit (Schema [III]) die Annahme der Existenz eines stabilen Poloniumisotops. Bekanntlich ist ein solcher Körper als „Dvitellur“ lange und oft gesucht worden, insbesondere da man seinerzeit hoffte, damit die bekannte Unstimmigkeit in den Atomgewichten von Jod und Tellur beheben zu können. Auch gibt die Bemerkung F. Soddys[1]) zu denken, dass er relativ viel Jod

---

[1]) Loc. cit.

in seinem Thorit festgestellt habe. Schliesslich verlangt die Angabe von M. Siegbahn und E. Friman[1]) Beachtung, dass es ihnen wohl nicht aus 0·1 mg $RaBr_2$, jedoch aus auf Kupfer elektrolytisch niedergeschlagenem Polonium gelungen sei, ein Hochfrequenzspektrum zu erhalten. Bedenkt man nun, dass Poloniumpräparate, welche 1000 stat. Einheiten Strom zu unterhalten vermögen, schon ungewöhnlich stark sind, und mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden darf, dass das von den genannten Autoren verwendete Präparat keine 5000 stat. Einheiten erreichte, und setzt man in runden Zahlen ein, dass dem 10^{-6} g Polonium entsprechen; rechnet man weiter damit, dass 1 qcm, bedeckt mit einer kontinuierlichen einatomig-dicken Schicht (bei einem Atomdurchmesser der Grössenordnung 10^{-8} cm) etwa 10^{16} Atome verlangt; beachtet man schliesslich, dass 1 g *Po* rund $3 \cdot 10^{21}$ Atome enthält, also in kontinuierlicher Reihung etwa $3 \cdot 10^5$ Atomschichten für 1 qcm Fläche, so ergäben obige 10^{-6} g *Po* nur etwa 0·3 Atomschichten, d. h. also eine löcherige Haut, die überdies sehr leicht verdampfen müsste. Man kann sich kaum vorstellen, wie bei solchem Material ein Hochfrequenzspektrum in fassbarer Form entstehen kann. Die Wiederholung des Versuches, einmal mit *Po*, das aus *RaD* nachgebildet, also rein ist, das andere Mal mit *Po*, das direkt aus einer Erzaufschliessung entnommen werden kann, also seine Isotope bei sich hätte, würde darüber entscheiden, ob es solche Isotope gibt, deren Existenz, da sie in wägbarer Menge vorhanden sein müssten, die erwähnte Schwierigkeit betreffs des Erscheinens eines Hochfrequenzspektrums beheben könnte.

Wiederum müsste, je nachdem der weiter zerfallende Ast 65% oder 35% der Atome mitführt, doppelt bzw. halb soviel dieses „Dvitellur" gegenüber Blei vorhanden sein, da es nach dem vorher Gesagten sich nicht selbst weiter verwandeln dürfte. Solche Mengen eines tellurartigen Körpers wären F. Soddy bei seinen Analysen schwerlich entgangen. Auch Ph. Hoernes konnte anlässlich der erwähnten Monazitanalyse nichts derartiges feststellen. Es muss daher auch diese Hypothese als experimentell durch nichts gestützt und unwahrscheinlich angesehen werden.

Sämtliche Untersuchungen und Betrachtungen lassen es daher als wahrscheinlich erscheinen, dass sowohl der Teil der Atome, der sich aus *ThC* über *C'* in *ThD* verwandelt, wie derjenige, der über *C''* entsteht, zu stabilem Thorblei führt. Ein Nachweis für die Existenz

---

[1]) Physik. Zeitschr. **17**, 61 (1916).

zweier *ThD*-Arten, Isotopen mit gleichem Atomgewicht, aber verschiedener Zerfallswahrscheinlichkeit, konnte bisher nicht erbracht werden.

B. Betrachtungen über die Actiniumfamilie.

Nach dem Gesagten verbleibt also nur bei der Actiniumfamilie (vgl. S. 408) nach den derzeitigen Annahmen der Fall der Isotopie höherer Ordnung bestehen. Ein wesentlicher Schritt zur Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse wurde bekanntlich durch die schönen Untersuchungen von O. Hahn und L. Meitner[1]) gemacht, die unbeirrt durch die Misserfolge anderer Forscher beharrlich auf dem Wege weiter suchten, auf den ihr Spürsinn sie gewiesen hatte. Sie führten zur Entdeckung des Protactinium (*Pa*), als dem unmittelbaren Vorfahren des Actinium, einem Element der Ekatantaltype. Fast gleichzeitig wurde dieser Stoff auch von F. Soddy und J. A. Cranston[2]) sichergestellt. Seine Entstehung aus dem Uran erscheint gewiss, über die Stelle der Abzweigung musste die Entscheidung in anderer Weise gesucht werden. Fände diese Zweiteilung beim *U* I statt, so gäbe es sowohl in UX_1 und *UY*, als auch vom *Io* und *RdAc* angefangen bis zu *RaD* und *AcD* immer Paare von „Isotopen höherer Ordnung"; hat die Abzweigung jedoch bei *U* II ihren Anfang, so sind *Io* und *UY*, beide mit dem Atomgewicht 230 und der Ordnungszahl 90, bzw. *RaC'* und *AcA*, *RaD* und *AcB* und deren Deszendenten derart zu betrachten.

Gegen die Auffassung, dass *UY* unmittelbar aus *U* I entstehe, spricht die Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und Reichweiten[3]), die eine Gabelung der logarithmischen Geraden für die Radiumfamilie und die Actiniumfamilie bei *U* II anzeigt, jedoch sind die hierbei verwendeten Konstanten nicht so gut gesichert, dass man dadurch unbedingt überzeugt werden müsste. Zwingender ist die Tatsache, dass sowohl O. Hönigschmid als T. W. Richards Bleiarten aus Uranerzen abschieden, die das Verbindungsgewicht von 206·0 besassen, während unter der Annahme, dass 96% oder 97% der Uranatome sich in

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 169 (1918); Naturw. **6**, 324 (1918); **7**, 611 (1919); Physik. Zeitschr. **19**, 208 (1918); **20**, 127, 529 (1919); Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1812 (1919).

[2]) Proc. Roy. Soc. 7. Februar (1918); Nature **100**, 498 (1918).

[3]) St. Meyer, V. F. Hess und F. Paneth, Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 64; Wiener Ber. **123**, 1480 (1914).

RaG (206) und 4% bzw. 3% in *AcD* (210) verwandeln, wenn letzteres stabil ist, kein Verbindungsgewicht unter 206·16 bzw. 206·12 möglich wäre.

Es waren zunächst Versuche angestellt worden[1]), die mangelnde Analogie, die sich bei der Actiniumzerfallsreihe gegenüber der Radium- und Thoriumfamilie ausspricht, näher zu prüfen. Sie sollten vor allem entscheiden, ob man, was auch jetzt noch zuweilen bezweifelt wird[2]), in dieser Reihe eine einheitliche Familie oder die Übereinanderlagerung zweier sehr ähnlicher Zerfallsreihen vor sich habe.

Es fällt insbesondere auf:

1. Dass die Reichweite von *RdAc* ($T = 18{\cdot}9$ Tage) grösser ist, als diejenige von *AcX* ($T = 11{\cdot}2$ Tage), während längeren Halbierungszeiten (T) sonst durchweg kleinere Reichweiten entsprechen.

2. Dass das als α-Strahler anzusprechende *RdAc* eine β-Strahlung aussendet, die mit den Anfangsgeschwindigkeiten — in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit — 0·38, 0·42, 0·49, 0·53 der des $MsTh_2$ $\left(\frac{v}{c} = 0{\cdot}37,\ 0{\cdot}39,\ 0{\cdot}43,\ 0{\cdot}50,\ 0{\cdot}57,\ 0{\cdot}60,\ 0{\cdot}66\right)$ ähnelt.

3. Dass *RdAc* eine γ-Strahlung emittiert, die derjenigen des Mesothor verwandt ist (μ in $Al = 26$ und 0·116 für *MsTh* gegenüber $\mu = 25$ und 0·19 für *RdAc*), während *RdTh* keine derartige Strahlung zugeschrieben wird.

4. Dass nach Angabe von E. Rutherford und H. Richardson[3]) *Ac* frei von Folgeprodukten eine γ-Strahlung aussenden soll, deren Ausmass rund 25% der gesamten γ-Strahlung von *Ac* samt allen Folgeprodukten im Gleichgewicht beträgt.

5. Dass die von K. Fajans[4]) aufgefundene Beziehung zwischen mittlerer Lebensdauer und Atomgewicht von Isotopen bei *AcX* und *AcB* versagt.

6. Dass der Parallelismus zur Thoriumreihe im Gebiete der Mesothor-Radiothorprodukte fehlt.

---

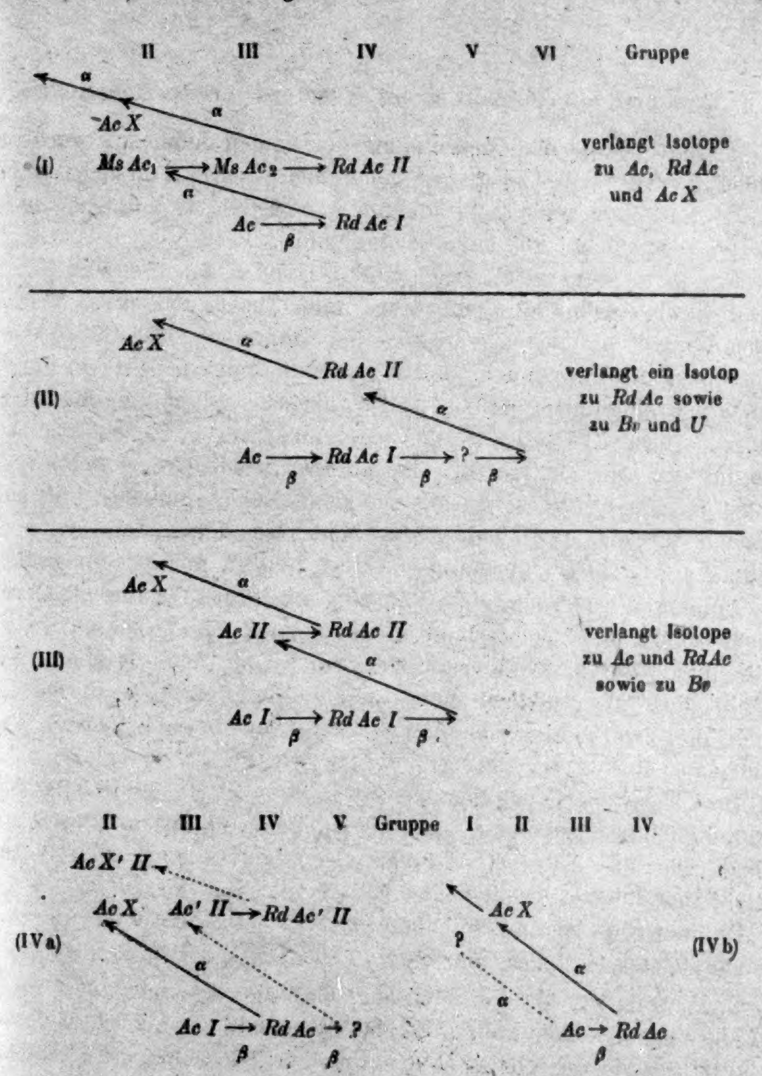
[1]) St. Meyer und F. Paneth, Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 104; Wiener Ber. **127**, 147 (1918).

[2]) G. Kirsch, Naturw. **8**, 207 (1920).

[3]) Phil. Mag. (6) **26**, 942 (1913); A. S. Russell und J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **27**, 112 (1914).

[4]) Physik. Zeitschr. **14**, 950 (1913); St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, B. G. Teubner 1916, S. 432.

Die Schemata, welche für Isotopiemöglichkeiten in Betracht kommen und die oben angeführten Unstimmigkeiten zu erklären imstande wären, sind die folgenden:



Dualer Zerfall bei *Rd Ac* einsetzend (Schema IVa) würde, falls ein merklicher Bestandteil den β-Weg ginge, in gleicher Weise wie für Schema I bezüglich der Isotopie zu *Ac*, *Rd Ac* und *Ac X* zu be-

trachten sein; dualer Zerfall des *Ac* (Schema IVb), wobei ein geringer Bruchteil den α-Weg einschlüge, vermöchte allein die oben angeführten Schwierigkeiten nicht zu beseitigen.

I. Versuche zur Auffindung eines Isotops des Radioactinium.

1. Die Prüfung der Berechtigung der obigen Schemata wurde zunächst in der Weise in Angriff genommen, dass untersucht wurde, ob sich aus einer vollständig von *Rd Ac* befreiten *Ac X*-Lösung innerhalb von Tagen ein *Rd Ac*-Isotop nachbildet.

Ein *Rd Ac*-Präparat C. Auer v. Welsbachs, das frei war von *Ac*, wurde durch verdünnte Salpetersäure unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht, die Hauptmenge der Säure durch Eindampfen zur Trocknung und Wiederaufnahme in sehr verdünnter Salpetersäure entfernt und 0·1 g kristallisiertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Durch Übersättigen mit Ammoniak wurde hierauf das Aluminium als Hydroxyd gefällt, dem Filtrat wieder 0·1 g Aluminiumchlorid zugefügt, die sofort entstehende Fällung abfiltriert und ganz derselbe Vorgang noch ein drittes Mal ausgeführt. Die dritte *Al*-Fällung wurde durch viermaliges Lösen in *HCl* und Wiederausfällen mit Ammoniak (jedesmal unter Zusatz von etwas Bariumnitrat) von mitgerissenem *Ac X* weitgehend gereinigt und durch Messungen der α-Strahlung, die als Halbierungszeit rund 11·6 Tage ergaben, festgestellt, dass sie praktisch kein Radioactinium enthielt, dieses also durch die zwei vorhergehenden *Al*-Fällungen bereits nahezu vollständig aus der Lösung entfernt worden war.

Drei Tage später wurde zum Filtrat der dritten *Al*-Fällung 0·2 g Aluminiumchlorid zugesetzt, die entstandene Fällung abfiltriert und ebenso wie die dritte *Al*-Fällung von mitgerissenem *Ac X* befreit. Aktivitätsmessungen ergaben den zeitlichen Abfall des *Ac B*; ein Teil der Probe wurde geglüht und dadurch das *Ac B* vertrieben; die sehr geringe Restaktivität liess nur Spuren von *Ac X* erkennen.

2. Hiermit war bereits bewiesen, dass sich in einer *Rd Ac* freien *Ac X*-Lösung entweder kein *Rd Ac*-Isotop nachbildet oder dass dessen Zerfallskonstante der des *Ac B* so ähnlich ist, dass in einem Gemisch beider seine Anwesenheit nicht erkannt werden kann; es war also jedenfalls notwendig, das *Ac B* auf chemischem Wege vor der Messung zu entfernen. Am zweckmässigsten erwies es sich, zur Trennung des *Ac B* vom Aluminium die Fällung eines Quecksilbersalzes (wir ver-

wendeten $HgCl_2$) durch Schwefelwasserstoff in schwach saurer Lösung vorzunehmen; schon die einmalige Ausführung dieser Operation erzielte praktisch vollständige Scheidung.

Der oben beschriebene Versuch wurde wiederholt (*Al*-Fällung aus einer von *RdAc* befreiten *AcX*-Lösung), diesmal aber die *Al*-Fällung mittels der erwähnten Methode vollständig von *AcB* gereinigt. Es fand sich keine Andeutung für die Nachbildung eines *RdAc*-Isotops, weder bei einem Zwischenraum von einem Tag noch von vier Tagen zwischen den Fällungen.

3. Nun könnte man trotz des negativen Ausfalles der erwähnten Versuche noch an der Existenz eines Radioactiniumisotops festhalten, wenn man annähme, dass das Auersche Präparat bereits das zweite Produkt ist und das Isotop zwischen *Ac* und diesem Präparat in der Zerfallsreihe liegt; dann müsste das nach kurzer Zeit aus *Ac* abgeschiedene *RdAc* andere Eigenschaften zeigen als das gewöhnliche. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde die Lösung eines *Ac*-Präparates mit etwas Zirkon und einer minimalen Spur Thor versetzt und diese Zusätze mittels Thiosulfat in der Wärme ausgefällt; die Operation wurde im Filtrat noch einmal vorgenommen. Aus dem Filtrat dieser Fällung wurde mittels Ammoniak die Hauptmenge des nun von *RdAc* freien Actinium niedergeschlagen, abfiltriert und in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach einem Tag wurde aus dieser Lösung wieder Zirkon und Thor durch Thiosulfat gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, Quecksilber als Chlorid zugesetzt und als Sulfid wieder entfernt, und das Zirkon und Thor nach Versetzen der Lösung mit etwas Bariumnitrat mittels Ammoniak niedergeschlagen. Das so erhaltene Radioactinium erwies sich als frei von *AcX* und *AcB* und zeigte einen Anstieg und Abfall, der sich ungezwungen aus den bekannten Werten deuten lässt. Es ist daher ein Isotop des *RdAc* von der Lebensdauer einiger Stunden auch nicht zwischen *Ac* und *RdAc* anzunehmen.

II. Versuche zur Auffindung eines Isotops des Actinium X.

Sowohl nach Schema I wie nach Schema IVa müsste nicht nur zu *RdAc*, sondern auch zu *AcX* ein Isotop auffindbar sein. Es wurden mit verschiedenem Ausgangsmaterial Versuche in dieser Richtung angestellt.

1. Abscheidung des *AcX* nach kurzer Nachbildung aus *RdAc*.

Eine *Ac*-Lösung, die *RdAc* und *AcX* angenähert im Gleichgewicht enthielt, wurde durch zweimaliges Ausfällen mittels Ammoniak (das zweite Mal nach Bariumzusatz) und Wiederauflösen von der Hauptmenge des *AcX* befreit; nach 15 Stunden wurde die Fällung wiederholt (wieder unter Bariumzusatz), Quecksilberchlorid zugesetzt, und ohne Rücksicht auf den bereits entstandenen Niederschlag (weisses Präzipitat) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgeschiedene Quecksilbersulfid wurde abfiltriert und im Filtrat in genau derselben Weise eine zweite Quecksilberfällung ausgeführt. Das neue Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der H_2S durch Kochen der Lösung entfernt und nunmehr das vor der NH_3-Fällung zugegebene Barium in der Hitze mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Aktivitätsmessungen liessen erkennen, dass durch die geschilderten Operationen das Bariumsulfat fast völlig frei von *RdAc* und *Ac* erhalten wird. Der Abfall ergab sowohl für α- wie für β-Strahlung eine Halbierungszeit von 11·9 Tagen; die Einzelwerte waren damals nicht so genau, dass die Abweichungen vom normalen Wert für *AcX* als reell aufgefasst werden dürften.

2. *AcX* im Gleichgewicht zu *RdAc* abgeschieden.

Aus einem Teil des *RdAc*-Präparats von C. Auer v. Welsbach wurde nach Zusatz von *Al*-, *Ba*- und NH_4-Chlorid mittels Ammoniak das *RdAc*-haltige *Al* und *Ce* gefällt; im Filtrat entstand bei Zusatz von $HgCl_2$ eine Fällung von weissem Präzipitat, die durch Einleiten von H_2S in HgS verwandelt wurde. Im Filtrat hiervon wurde durch Eingiessen heisser verdünnter Schwefelsäure das *Ba* als Sulfat abgeschieden. Man erhält durch diese sehr rasch ausführbare Trennungsmethode *AcX*, das frei ist von *RdAc* und aktivem Niederschlag. Seine Halbierungszeit, gemessen aus der β-Strahlenkurve, ergab rund 11·4 Tage.

3. *AcX* mehrmals im Verlaufe von 24 Tagen von *RdAc* und dessen Isotopen getrennt.

Aus der *AcX*-Lösung, mit der die oben beschriebenen Versuche zur Auffindung von *RdAc*-Isotopen ausgeführt worden waren, in der also öfter in Abständen von einigen Tagen mittels Ammoniak *Al* ausgefällt worden war, wurde nach der eben erwähnten Methode 24 Tage

nach der ersten *RdAc*-Fällung das *AcX* zusammen mit $BaSO_4$ abgeschieden. Aus der Verlangsamung des Abfalls — es ergab sich in den ersten zehn Tagen $T = 11{\cdot}6\,d$, in der Folge $T = 13{\cdot}4$ nach 30 Tagen — muss geschlossen werden, dass hier die Reinigung des *AcX* von *RdAc* weniger vollständig gelungen ist als bei dem unter 2. beschriebenen Versuch, obwohl dort nur eine einzige *Al*-Hydroxydfällung vorgenommen worden ist. Der Unterschied dürfte also wohl nur darin seinen Grund haben, dass die vor der *Al*-Fällung zugesetzte Menge Ammonchlorid damals bedeutender war.

4. Zur Vervollständigung der Versuche, *RdAc*-Isotope nachzuweisen, haben wir geprüft, ob sich aus dem unter I. 1. beschriebenen *Al*-Präparat, das nur den Abfall von *AcB* erkennen liess, vielleicht als Restaktivität ein Isotop des *AcX* bildet. Es wurde zu diesem Zweck in verdünnter *HCl* gelöst, etwas Barium zugesetzt und dieses wieder als Sulfat gefällt. Die ausserordentlich geringe Aktivität sprach nur für das Vorhandensein letzter Spuren des gewöhnlichen *AcX*.

III. Versuche zur Auffindung eines Isotops des Actinium.

Nach Schema I ist ein relativ kurzlebiges β-strahlendes *Ac*-Isotop zu erwarten, das sich aus *AcX* bildet. Es wurde deshalb wiederholt der β-Anstieg von *AcX*-Präparaten unmittelbar nach ihrer Abscheidung untersucht. Es ergab sich stets nur der Anstieg von *AcB*.

Jedenfalls ist daraus zu schliessen, dass aus *AcX*, wie dies bisher galt, sich *AcB* usw. bildet, ohne dass dazwischen ein β-Strahler angenommen werden kann, der einen merklichen Beitrag zur Strahlung des $AcB \rightarrow$ liefert.

IV. Ausschliessung weiterer Isotopiemöglichkeiten.

1. Nach Schema II ist zu erwarten, dass sich aus *RdAc* ein Isotop des Uran bildet. Um dies zu untersuchen, wurde ein Teil der *RdAc*-Lösung in der beschriebenen Weise durch mehrmaliges Fällen und Wiederauflösen von $Al(OH_3)$ von *AcX* gereinigt, hierauf durch eine *HgS*-Fällung in saurer Lösung der aktive Niederschlag entfernt, das *Al* abermals als Hydroxyd abgeschieden, in verdünnter Salpetersäure gelöst, einige Milligramm Uranylnitrat zugefügt und die Lösung sodann mit Äthyläther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Trockene gedampft, wobei erwartungsgemäss die minimale Menge Uranylnitrat wieder zum Vorschein kam; eine erhöhte Aktivität zeigte

das Uran nicht, es sprach also nichts für das Vorhandensein eines Isotops; zwischen dem Ausschütteln und der Messung war eine Zeit von 18 Minuten verstrichen.

2. Die bekannten Schwierigkeiten, Actinium von den seltenen Erden zu trennen, zusammen mit der Unklarheit seines Ursprungs und dem negativen Ergebnis unserer Versuche, die radioaktiven Widersprüche durch Annahme von Isotopen zu klären, veranlassten es, ungeachtet der schon vorliegenden Untersuchungen, die zugunsten des dem *Ac* heute allgemein zugeschriebenen Platzes im System der Elemente (Atomnummer 89) sprechen, die Möglichkeit, dass es in das Gebiet der seltenen Erden gehöre, noch durch einen einfachen Spezialversuch auszuschliessen. Dabei galt die Voraussetzung, dass zwischen *Ac* und *AcEm* die Zerfallsreihe uns möglicherweise noch nicht genau bekannt sei, dass aber die Natur der *AcEm* als Edelgas feststehe und die Stellung ihrer Folgeprodukte im periodischen System sich eindeutig aus den Verschiebungssätzen ergäbe. Da zwischen Radiumemanation und Xenon zurzeit kein Edelgas angenommen wird, müsste die *AcEm*, wenn ihre jetzige Einreihung unrichtig wäre, mit Xenon isotop sein; daraus würde für *AcB* die Isotopie mit Zinn statt mit Blei folgen.

Es wurde Zinnchlorür in Salzsäure gelöst, die Lösung so weit verdünnt, bis bei Zusatz von Bleiacetat keine Fällung von Bleichlorid mehr eintrat, und diese blei- und zinnhaltige Salzsäure verwendet, um von einem Platinblech den aktiven Niederschlag des *Ac* herunterzulösen. Durch Einleiten von H_2S fielen die beiden Metalle als Sulfid, bzw. Sulfür aus, der Niederschlag wurde abfiltriert, in eine Schale gebracht und einige Minuten unter Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium behandelt. Filtration ergab nunmehr eine klare, zinnhaltige Lösung, während das Blei bei dieser Behandlung bekanntlich ungelöst bleibt; eine Messung des Filters ergab, dass jedenfalls der Hauptteil der Aktivität beim Blei geblieben war. Aus der Lösung in Schwefelammonium wurde durch *HCl* Zinnsulfid ausgefällt, abfiltriert und zur Messung gebracht; seine Aktivität betrug höchstens 1% von der des Bleisulfids. Damit war bewiesen, dass *AcB* nicht mit Zinn, sondern, wie bisher angenommen, mit Blei isotop ist, dass also — immer unter der Voraussetzung, dass zwischen Emanation und Xenon kein weiteres Edelgas möglich ist — auch dem Actinium kein Platz im Gebiet der seltenen Erden zukommt.

Über die Konstanz des Verhältnisses von Actinium zu Uran[1]).

Nach dem vorstehenden besteht zurzeit keinerlei Ursache an der Einheitlichkeit der Actiniumfamilie zu zweifeln. Wohl aber blieb die Annahme zu überprüfen, ob tatsächlich die *Ac*-Reihe überhaupt genetisch an das Uran geknüpft sei, eine Voraussagung, die auf Grund der Untersuchungen B. B. Boltwoods[2]), vier Messungen an Proben (Uraniniten) gleicher Herkunft mit stark schwankenden Zahlenergebnissen, mehr erschaut als begründet worden war. Ausser den genannten Angaben lagen nur noch Versuche K. H. Fusslers[3]) an Carnotiten vor, deren Zahlenergebnisse Differenzen um rund 30% aufwiesen. Bei dem Unbehagen, welches die Annahme zweifacher α-Aufspaltung aus *U* und folgender Isotopenpaare hervorruft, und mehrfachen Gründen, die ein von Uran unabhängiges Vorkommen von Protactinium oder einer eventuellen Muttersubstanz desselben als möglich gelten liess, schien es geboten, die behauptete Konstanz der Relation *Ac* : *U* zu überprüfen.

Zu diesem Behufe wurden Uranerze möglichst verschiedener Herkunft gewählt, und zwar:

1. Nicht kristallisiert vorkommende Uranpechblende aus St. Joachimstal in Böhmen, „Uranerzschlich", mit 44·1% *U* und praktisch völlig thorfrei;

2. kristallisierte Uranpechblende aus Morogoro (Ostafrika), die äusserlich teilweise in „Rutherfordin" übergegangen war, mit 74·5% *U* und 0·5% *Th*;

3. Bröggerit aus der Provinz Smaalenen nächst Raade und Moss in Norwegen mit 67% *U* und 3·95% *Th*;

4. Thorianit aus Ceylon (von O. Hönigschmid bearbeitet) mit 26·8% *U* und 57% *Th*;

5. Thorianit aus Ceylon (von C. Auer-Welsbach stammend und von O. Hönigschmid bearbeitet) mit 11·8% *U* und 68·9% *Th*.

Damit war eine Auswahl getroffen, die geographisch voneinander verschiedenste Fundstätten umfasste, kristallisierte und anderweitig erstarrte Vorkommen betraf und in der Zusammensetzung von thorärmsten zu thorreichen Mineralien sich bewegte.

---

[1]) Vgl. St. Meyer und V. F. Hess, Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 122; Wiener Ber. **128**, 909 (1919).

[2]) Sill. Journ. **25**, 269 (1908).

[3]) Physik. Rev. **9**, 142 (1917).

Die Substanzen, und zwar jeweils in einer Menge, die 30 g Urangehalt entsprach, wurden alle in gleichartiger Weise aufgeschlossen, nämlich feinst gepulvert in konzentrierter Salpetersäure und sukzessive zugegebenem Wasser gekocht. Hierbei geht tatsächlich, wie sichergestellt wurde, sämtliches Radium, Thorium, Actinium und deren Folgeprodukte in Lösung.

Messmethode.

Zur relativen Bestimmung des Actiniumgehaltes in Uranerzlösungen konnte entweder die Emanationsentwicklung nach einem Strömungsverfahren ermittelt oder die aus in konstantem Ausmass vorbeistreichender Emanation niedergeschlagene „induzierte Aktivität" gemessen werden. Da es sich in unseren Fällen meist um gleichzeitiges Vorkommen aller drei Emanationsarten *RaEm*, *ThEm*, *AcEm* handelte, deren quantitative Analyse besonders bei starkem Überwiegen der *ThEm* gegen *AcEm* schwierig wird, wurde das letztere Verfahren vorgezogen, bei dem man durch passende Wahl von Strömungszeit und Strömungsgeschwindigkeit und damit der Expositionsdauer im Hinblick auf die grosse Verschiedenheit der Halbierungszeiten von *AcB* (36·1 Minuten) und von *ThB* (10·6 Stunden) sowie von *AcEm* (3·92 Sekunden), bzw. *ThEm* (54·5 Sekunden) und *RaEm* (3·85 Tagen) die Actiniumwirkung gegenüber der Thoriumwirkung und Radiumwirkung in geeigneter Weise bevorzugen kann.

Da es galt, die Zerfallsprodukte des Actiniums in vorwiegender Menge zu gewinnen, musste zunächst dafür gesorgt werden, dass die vorhandene Radiumemanation möglichst vollständig vorher entfernt wurde. Dies geschah meist durch mehrmaliges Ausquirlen der Lösung, die damit von vornherein *RaEm*-arm war, jedenfalls aber immer durch eine volle Stunde unmittelbar vor der anschliessenden Durchleitung des danach hauptsächlich *AcEm*, eventuell *ThEm* enthaltenden Luftstromes durch die Kammer, in welcher auf einer geladenen Lamelle der aktive Niederschlag gesammelt wurde.

Die während der Dauer der weiteren Versuche nachgebildete *RaEm* blieb für die Resultate belanglos, bzw. ihr Effekt leicht korrigierbar.

Die Beschreibung der Studien über die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Strömungsgeschwindigkeit würde hier zu weit führen. Mit ihrer Hilfe gelang es, gut vergleichbare Resultate zu erzielen.

Ist der Thorgehalt neben dem an Uran ein beträchtlicher wie in den Lösungen Ceyloner Thorianite 4 und 5, so zeigt die erhaltene Aktivität die Überlagerung der Wirkungen von *ThB–ThC* und *AcB–AcC*.

Um günstige Beobachtungsbedingungen zu erhalten, musste sinngemäss getrachtet werden, die letztere Komponente zu bevorzugen; hierzu erwies sich die Strömungsgeschwindigkeit von rund 130 l/Stunden als geeignet, bei welcher entsprechend den Halbierungszeiten von *ThEm* und *AcEm* letztere besser zur Geltung gebracht wird, und es gab gleichfalls die Expositionsdauer von einer Stunde, bei welcher der Grössenordnung nach *ThC* gegen *AcC* um eine Zehnerpotenz benachteiligt wird, befriedigende Resultate. Die Messungen wurden daher genau in der gleichen Weise vorgenommen wie bei den thorarmen Lösungen. Die *ThC*-Werte wurden aus Messungen zur Zeit des Maximums und weiter bis $t = 21$ Stunden, entsprechend den Tabellen für *ThC* nach 60 minutiger Exposition in konstanter Thoremanation[1]) ermittelt, bis für den Messbeginn zurückgerechnet und die erhaltenen Werte von der Gesamtaktivität subtrahiert. Die Differenzen zeigen den reinen Abfall des *AcB–AcC* mit Halbierungszeiten, die sich sehr gut mit $T = 36{\cdot}1$ Minuten in Einklang stellen.

Aus 8 Versuchsreihen mit Lösungen von Pechblende aus St. Joachimstal und je 3 Versuchsreihen mit solchen aus Morogoroerz, Bröggerit und den zwei Thorianten ergab sich, dass tatsächlich das Verhältnis Actinium zu Uran in sämtlichen Erzen trotz der grossen Verschiedenheit ihrer geographisch weit auseinanderliegenden Fundstätten, der Verschiedenheit ihres Entstehens (amorph und kristallinisch) und ihres geologischen Alters und der grossen Unterschiede ihres Thorgehaltes ($Th:U$ zwischen $6{\cdot}10^{-5}$ und 6) ein konstantes ist. Damit erhält die Annahme, dass die Protactinium-Actiniumfamilie genetisch vom Uran herzuleiten ist, eine gesicherte Stütze.

Es blieb noch zu untersuchen, ob das Protactinium über *UY* aus dem Uran entsteht, wie dies anzunehmen nahe lag, oder auf einem anderen noch unbekannten Wege. Hierzu sollte noch das Verhältnis UX_1 und *UY* bzw. dessen Konstanz in Uranerzen verschiedenster Herkunft überprüft werden.

Über die Konstanz des Verhältnisses zwischen *UX* und *UY* in Uran verschiedener Herkunft[2]).

In dieser Arbeit wurde es unternommen, das Verhältnis der *UX*- zur *UY*-Produktion für das Uran zu prüfen, das aus den von St. Meyer

[1]) Vgl. Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 121, Anhang.

[2]) Nach einem Autoreferat von G. Kirsch, vgl. Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 127; Wiener Ber. **129** (1920).

und V. F. Hess in der voranstehenden Arbeit untersuchten Erzen stammt. Um vergleichbare Resultate für die verschiedenen Materialien zu erhalten, kam es auf möglichst gleichmässiges Verfahren bei der Herstellung jedes einzelnen Präparates an. Von der zur Abtrennung verwendeten Reaktion musste nicht nur annähernd quantitative Fällung der Thorisotope überhaupt verlangt werden, sondern auch, dass die Bildung des Niederschlags, in gut filtrierbarer Form, und die Filtration nicht zu lange Zeit in Anspruch nahm, damit der Zeitpunkt der Abtrennung wohl definiert sei.

Oxalat- und Ammonkarbonatfällungen, ebenso wie Baryumsulfatfällungen aus Uranylsalzlösungen, adsorbieren die Thorisotope nicht quantitativ. Überdies erfordern die beiden ersten ein zu grosses Lösungsvolumen, weshalb die Filtration zu lange dauert. Die Fällung von Baryumsulfat und die Koagulation von Zirkonhydroxyd sind zwar, besonders die letztere, zur radioaktiven Reinigung von Uranlösungen geeignet, doch gelang es nicht, mit ihrer Hilfe reine *UX*-Präparate herzustellen, weil sie beide viel Uran mitrissen und bei jedem Aufschlussversuch, sei es durch Kochen mit konzentrierten Säuren, sei es in saurer oder alkalischer Schmelze stets kolloide Lösungen lieferten, die mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt waren und keinerlei Uranylreaktion gaben, aus denen aber jede Fällung Uran und *UX* gemeinsam niederschlug.

Als vorzüglich brauchbar erwies sich schliesslich die Fällung von Cerfluorid, weshalb das Verfahren bei Herstellung jedes Präparates nach dieser Methode hier genau beschrieben werden soll:

Einer streng neutralen Lösung — zum Neutralisieren soll nur Natronlauge, weder Ammoniak noch Kalilauge verwendet werden, weil die beiden letzteren schwer lösliche Uranyldoppelfluoride bilden — die 24 Stunden vorher das letzte Mal von *UX* befreit worden ist, wird eine kleine Menge Cersalzlösung zugesetzt und erhitzt; der Niederschlag bildet sich dann nach etwa 10 Minuten in feinpulveriger gut filtrierbarer Form. Geringe Acidität bewirkt, dass der Niederschlag grobpulveriger, oder sogar, wenn er sehr rasch entsteht, gelatinös und schwerer filtrierbar wird. Die ersten Kubikzentimeter gehen meist trübe durch, wenn man Weissbandfilter verwendet, welches das geeignetste für diesen Niederschlag ist, und sind nochmals mit der zu filtrierenden Lösung zu vereinigen. Nach kurzem Waschen mit heissem Wasser enthält der Niederschlag nur noch minimale Spuren Uran und mindestens 97—98% der Thorisotope. Er wird in ein kleines Becherglas gespült, mit etwas konzentrierter Salzsäure in Lö-

sung gebracht, mit 1 mg Zirkon versetzt und erhitzt. Auf Zusatz von 1 ccm konzentrierter Natriumsubphosphatlösung bildet sich meist sofort ein gut filtrierbarer Niederschlag von Zirkonsubphosphat. Manchmal tritt — wohl infolge Anwesenheit von Spuren kolloider Kieselsäure, die die schwach flusssaure Uranlösung aus dem Becherglas aufgenommen und die der Cerfluoridniederschlag dann mitgerissen hat — Peptisierung des Zirkons ein und es entsteht nur eine opaleszierende Trübung. In diesem Falle braucht man nur die trübe Suspension zweimal durch dasselbe Blaubandfilter zu giessen und kann, wie wiederholt festgestellt wurde, sicher sein, über 90% der Aktivität auf dem Filter zu haben. Es wird noch kurz gewaschen, verascht, geglüht und das Aschenflöckchen mit einem Tropfen Alkohol auf einem Präparatentellerchen verrieben.

Die auf diese Weise erhaltenen Präparate waren, wie die Resultate erkennen lassen, ziemlich gleichmässig beschaffen, besonders was die Absorptionsverhältnisse in der Substanz selbst betraf, von denen der relative UY-Gehalt abhängig erscheint. Um diesen UY-Gehalt zur Zeit der ersten Messung zu berechnen, muss die Kenntnis der Halbierungszeit des UX_1 vorausgesetzt werden. Da die Angaben über diese in der Literatur einigermassen schwankend sind, so wurde anlässlich vorliegender Arbeit auch eine Bestimmung derselben, sowie auch der Zerfallskonstanten von UY vorgenommen und gefunden:

	für UX_1	für UY
Halbierungszeit:	$T = 23{\cdot}82 \pm 0{\cdot}075$ Tage;	$T = 24{\cdot}64 \pm 0{\cdot}27$ Stunden.

Das Verhältnis zwischen UX- und UY-Produktion aus den verschiedenen Uranlösungen wurde gemessen durch den Prozentsatz an Ionisationseffekt, den, auf den Moment der chemischen Abtrennung vom Uran berechnet, das UY zum Gesamteffekt des Präparates beiträgt, wenn der Nachbildung der Thorisotope UX und UY 24 Stunden Zeit gelassen wurde. Dieser Prozentsatz p zeigt noch eine deutliche Abhängigkeit vom Quotienten q zwischen Gesamtstrahlung und der von 10 μ Zinnfolie durchgelassenen Strahlung des Präparates nach dem Absterben des UY, einer Grösse, die ein Mass für die individuellen Absorptionsverhältnisse der einzelnen Präparate darstellt. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte für jede Präparatenreihe von p und q, die deutlich parallelen Gang zeigen, zusammengestellt.

Der Mittelwert für p ist $43{\cdot}7 \pm 0{\cdot}4$; also beträgt die mittlere Abweichung für das Uran einer bestimmten Herkunft nicht mehr als 1%, eine Grösse, die als völlig innerhalb der Genauigkeitsgrenze der

Versuche gelegen, zu betrachten ist. Damit ist die von Meyer und Hess geprüfte Konstanz des Verhältnisses $Ac:U$ auf anderem Wege bestätigt, und auch die Annahme eines genetischen Zusammenhanges zwischen Actinium- und Radiumreihe aufs Neue gestützt.

Tabelle 1.

Reihe	p	q
Ostafrikanische Pechblende	43·1	2·45
St. Joachimstaler Uran.	43·4	2·57
Bröggerit aus Norwegen	43·8	2·51
Thorianit aus Ceylon (I)	44·2	2·65
Thorianit aus Ceylon (II).	44·3	2·67

Ein Versuch, aus den gewonnenen Ziffern die absolute Grösse des Abzweigungsverhältnisses zwischen UX_1 und UY zu schätzen, führt unter Berücksichtigung der verschiedenen Anfangsgeschwindigkeit der β-Strahlen von UX_1 und UY zu dem Wert 4·2%, der mit dem von O. Hahn und L. Meitner[1]) aus ihren Protactiniummessungen abgeleiteten Wert von 3% in angenäherter Übereinstimmung steht, während es nicht möglich sein dürfte, eine Übereinstimmung mit den älteren Schätzungen und Berechnungen (8%) zu erzielen.

Das Abzweigungsverhältnis der Actiniumreihe[2]).

Was das Abzweigungsverhältnis der Actiniumfamilie von der Uran-Radiumfamilie betrifft, so ergeben die folgenden Zahlen und Berechnungen als Beispiel einen Anhaltspunkt.

Aus 750 g Morogoroerz waren 1914 57·5 g uran- und bleifreie Rückstände (nicht scharf getrocknet) verblieben; 5·725 g dieser Rückstände hinterliessen nach der zweiten Behandlung mit Salpetersäure (Anfang 1919) 1·4940 g geglühte Rückrückstände (Poloniumfrei).

Die Oberflächenstrahlung α-satter Schichten pro 1 qcm betrug

Morogoroerz . . . $10{\cdot}11 \cdot 10^{-3}$ stat. Einh.
Rückrückstand . . $1{\cdot}80 \cdot 10^{-3}$ stat. Einh.

Die Konzentration des Protactinium, vorausgesetzt, dass das gesamte Pa in den Rückrückständen verblieb, erfolgt gegenüber den

1) Physik. Zeitschr. **20**, 529 (1919).
2) Vgl. Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 130; Wiener Ber. **129** (1920)

Rückständen im Verhältnisse $\frac{5{\cdot}725}{1{\cdot}4940} = 3{\cdot}85$; im Verhältnisse zum Erz wie $\frac{750}{14{\cdot}94} = 50{\cdot}2$.

In gleicher Konzentration wie in den 5jährigen, radioaktiv nicht hinreichend definierten Rückständen würde daher das *Pa* eine Oberflächenstrahlung liefern

$$0{\cdot}465 \cdot 10^{-3} \text{ stat. Einh./qcm};$$

in gleicher Konzentration wie im Erz entspricht dem *Pa*

$$0{\cdot}0359 \cdot 10^{-3} \text{ stat. Einh./qcm}.$$

Die Messungen erfolgten dabei derart, dass das Pulver in „dicker" Schicht in Schälchen eingetragen war, d. h. etwa 1 mm Höhe besass, so dass die Ionisation für die verschiedenen α-Strahler proportional $R^{2/3}$ zu setzen ist, wenn R die jeweilige Reichweite der α-Strahlen bedeutet[1]). Lässt man für R bei 0° und 760 mm Barometerstand gelten:

	Pa	*RdAc*	*AcX*	*AcEm*	*AcA*	*AcC*
R_0	3·14	4·37	4·04	5·28	5·94	4·88
$R_0^{2/3}$	6·73	11·68	10·25	16·01	19·49	14·04

$$\sum_{Pa}^{AcC} R_0^{2/3} = 78{\cdot}2,$$

so ist die Gesamtwirkung aller Produkte von *Pa* bis *AcC* 11·62 mal so gross als die von *Pa* allein, und es entspricht nach obigem 11·62 × *Pa*-Wirkung = Wirkung von *Pa* samt aller Folgeprodukte

$$0{\cdot}417 \cdot 10^{-3} \text{ stat. Einh./qcm}.$$

Die Relation der letzten Zahl zu der des Ausgangserzes liefert also $\frac{0{\cdot}417}{10{\cdot}11}$ oder 4·12%.

Diese Zahl steht in bemerkenswert guter Übereinstimmung mit der Angabe G. Kirschs, der aus der Beziehung zwischen *UX* und *UY* das Abzweigungsverhältnis 4·2% fand.

Dass die früher angenommene Angabe einer Abzweigung von 8% in die Actiniumreihe zu hoch ist, steht wohl zurzeit sicher; O. Hahn und L. Meitner aber fanden die noch niedrigere Zahl von 3% und so erübrigt es sich zu überlegen, ob obige 4% als untere oder obere Grenze anzusehen sind. Der Wert würde zu hoch herauskommen, wenn bei der beobachteten Anfangsstrahlung nebst *Pa* noch andere radioaktive Substanzen mitwirken könnten. Wie jedoch sichergestellt wurde, enthält das als Rückrückstände bezeichnete Produkt weder Polonium, noch ein Thorisotop, also speziell Ionium, noch Radium,

[1]) E. v. Schweidler, Physik. Zeitschr. **14**, 505 (1913).

und selbst wenn ganz geringfügige Mengen an Actinium dabei geblieben wären, so könnten diese neben der α-Wirkung des *Pa* nicht störend wirken. Ein Grund für die Überschätzung des Abzweigungsverhältnisses ist daher schwer aufzuzeigen. Der Wert würde jedoch zu klein ausfallen, wenn bei der chemischen Behandlung merkliche Mengen des *Pa* mit in Lösung gegangen wären und bei der Feinstverteilung des *Pa* im Erz in Atomform entsprechend seiner Entstehung kann eine weit grössere Löslichkeit eintreten, als etwa bei normalem Tantal. Tatsächlich erhält man je nach der Zusammensetzung des Ausgangserzes und eventueller Zusätze und je nach der Behandlungsart stark schwankende Ausbeuten an Protactinium und im allgemeinen geht ein nicht unbeträchtlicher Teil in Lösung, was auch durch Zusatz von Tantal überraschenderweise nicht immer verhindert werden kann. Daher kommt es auch, dass die Actiniumpräparate zumeist nicht ganz frei von Protactinium sind. Nach langem Kochen mit Salpetersäure und heissem Filtrieren erhält man beispielsweise aus St. Joachimstaler Pechblende, ebenso wie aus Bröggerit Rückstände, die innerhalb 500 Tagen keinen Anstieg der Aktivität zeigten, obwohl die Wirkung des mit abgeschiedenen Polonium dann schon kompensiert gewesen wäre, und die erheblich zu kleinen *Pa*-Gehalt aufweisen. Sonach erscheint vielleicht die Angabe O. Hahns und L. Meitners hier als untere Grenze.

Deutungsmöglichkeiten für die Herkunft der Actiniumfamilie.

Alle bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, dass aus dem *UII* durch α-Abspaltung etwa 3—4% der zerfallenden Atome sich in *UY* und dieses sich durch β-Emission in Protactinium usw. verwandeln. Wenn aber z. B. *RaC'* und *AcA*, *RaD* und *AcB* usw. immer Isotope sein sollen, die gleiche Kernladung, gleiche Elektronenanordnung und gleiches Atomgewicht haben, so fällt es nach den einfachen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen schwer, sich vorzustellen, warum z. B. aus *AcA* stets *AcB* und nicht das wesentlich stabilere *RaD* entstehen darf, wenn man sich die Ausschleuderung eines α-Partikels explosionsartig, d. h. unter Erschütterung des ganzen Binnengefüges denkt und annimmt, dass nach der Explosion des zerfallenden Atoms die Umlagerung in das nächst stabile Gefüge erfolgt.

Tatsächlich haben, ausgehend von gewissen Zahlenbeziehungen über mittlere Lebensdauer oder Reichweite mit dem Atomgewicht, sowohl K. Fajans als A. van den Broek dem Actinium versuchs-

weise das Atomgewicht 227 beigelegt, während es nach dem zurzeit anerkannten Zerfallsschema 226 haben müsste[1]). Bei Aufrechterhaltung der Annahme, dass die Actiniumreihe aus dem normalen Uran stamme, wäre das um eine Einheit höhere Atomgewicht aber kaum anders zu erklären, als durch die Hypothese, dass in der Zerfallsreihe ausser den Heliumkern-(α-)Strahlungen auch Wasserstoffkern-(H-)Strahlungen vorkommen. Dass solche H-Strahlungen möglich sind, steht fest; jedoch wurden solche bisher nur als sekundäre, hervorgebracht durch den Anprall von α-Partikeln auf wasserstoffhaltige Moleküle (bzw. auf Stickstoff) beobachtet. Ein spontaner Zerfall eines Atoms unter Emission eines H-Kernes ist bisher nicht bekannt geworden und ehe etwas derartiges experimentell sichergestellt ist, wäre es verfrüht, über die daraus herzuleitenden Folgerungen viele Worte zu verlieren. Klar ist wohl, dass der Verlust eines H-Kernes eine Verschiebung in der Valenznummer um bloss eine Einheit, der Verlust zweier H-Kerne die gleiche Verschiebung wie eine α-Verwandlung bei halb so grossem Atomgewichtsverlust erwarten liesse. Jedenfalls ist diese Deutungsmöglichkeit noch im Auge zu behalten.

A. Piccard[2]) machte die Annahme, dass dem Uran ein Isotop Ac-Uran vom Atomgewicht von etwa 240 beigemischt sei, und dass letzteres als die Stammsubstanz der Actiniumreihe zu gelten hätte. 8% dieses Ac-Uran + 92% eines Uran vom Atomgewicht 238·0 würden das tatsächlich gefundene Atomgewicht 238·18 liefern. Wählt man statt 8% und 92% besser etwa 3% und 97%, so müsste dem $Ac\,U$ ein Atomgewicht von rund 242 zugeschrieben werden. Dies würde aber, wenn nicht noch ein oder sogar zwei unbekannte α-Strahler in der Actiniumreihe vorhanden wären, für das $Ac\,D$ (vgl. S. 416) zu unmöglich hohen Atomgewichtswerten führen. Auch hat sich für Uran aus Erzproben sehr verschiedenen geologischen Alters das gleiche Atomgewicht ergeben[3]). Dies würde verlangen, dass die Zerfallswahrscheinlichkeiten des UI und des $Ac\,U$ praktisch die gleichen sind, sonst hätte sich in so langen Zeiträumen — es handelt sich um die Grössenordnung von 10^8 Jahren — Unterschiede wohl ergeben müssen. Die Annahme eines $Ac\,U$ vom Atomgewicht von etwa 235, die auf das Atomgewicht 227 bei Ac führen würde, hätte andererseits eine

[1]) K. Fajans, Physik. Zeitschr. **14**, 950 (1913); A. van den Broek, Nature **96**, 677 (1916); St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität 1916, S. 432.

[2]) Arch. d. Genève **44**, 161 (1917).

[3]) O. Hönigschmid und St. Horovitz, Mitteilungen aus dem Radiuminstitut Nr. 84; Wiener Ber. **124**, 1089 (1915).

Verringerung des Verbindungsgewichtes von „Uran" unter 238 zur Folge. Es lässt sich, ohne die Möglichkeit der Annahmen von Uranisotopen als ausgeschlossen zu erklären, zurzeit demnach eine Deutung aller Schwierigkeiten durch eine solche Hypothese kaum gewinnen.

Kommt man aber auf die durch die bisherigen Resultate geforderte oben angeführte Ableitung *U* II → *UY* → *Pa* → *Ac* → zurück, so scheint mir der Schluss nicht zu umgehen zu sein, dass, wenn „Isotope mit gleichem Atomgewicht" existenzfähig sind, der radioaktive Zerfall nicht dermassen explosiv vor sich gehen kann, dass dabei das zerfallende Atom in seinen Grundfesten erschüttert und in seinen Bausteinen durcheinander gerüttelt wird. Vielmehr müsste daraus geschlossen werden, dass die Binnenkräfte, welche das Kerngefüge zusammenhalten, derart enorme sind, dass daneben die Expulsion eines α- oder β-Teilchens aus dem Kerne trotz deren Anfangsenergie einen relativ gemächlichen Vorgang darstellt.

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Es wurde gezeigt, dass aus Thorit abgeschiedenes Thorblei lediglich eine α-Strahlung besitzt, die sich quantitativ aus dem Polonium erklären lässt, welches gemäss der kleinen Beimengung an Uran im Ausgangsmaterial vorhanden sein muss. Sowohl die Strahlungsverhältnisse als die Resultate an verschiedenen Analysen, lassen es als wahrscheinlich gelten, dass die bei dem gegabelten Zerfall des *ThC* auf verschiedenen Wegen entstehenden Anteile des *ThD* beide stabil sind. Es liegt hier kein zwingender Grund für die Annahme vor, es könne Isotope mit gleichem Atomgewicht aber verschiedener Zerfallswahrscheinlichkeit geben.

Die Untersuchungen, ob die Unstimmigkeiten der Actiniumzerfallsreihe durch das Vorhandensein von Isotopen nach der Art der Stoffe zwischen Thor und *ThX* erklärt werden könnten, ergaben, dass sich kein Isotop, weder zu *RdAc*, noch *AcX*, noch ein β-strahlendes Isotop zu *Ac*, noch ein solches in der VI. (Uran) Gruppe finden liess; die Actiniumzerfallsreihe muss daher als einheitlich aufgefasst werden.

Das Verhältnis Actinium zu Uran erwies sich in einer Reihe von Erzen trotz der grossen Verschiedenheit ihrer geographisch weit auseinander liegenden Fundstätten, der Verschiedenheit ihres Entstehens (amorph und kristallinisch) und ihres geologischen Alters, und der grossen Unterschiede ihres Thoriumgehalts ($Th:U$ zwischen 6 und $6 \cdot 10^{-5}$) als konstant. Damit erhält die Annahme, dass die Prot-

actinium-Actiniumfamilie genetisch aus dem Uran herzuleiten ist, eine gesicherte Stütze.

In den gleichen Erzen wurde das Verhältnis $UX_1 : UY$ gemessen, und ebenfalls Konstanz erwiesen. Damit ist der Zerfallsgang $U\text{II} \rightarrow UY \rightarrow Pa$ gesichert.

Sowohl aus letztangeführten Messungen als aus direkten Beobachtungen an radioaktiv (nicht chemisch) reinem Protactinium in Relation zur Strahlung des Ausgangserzes wurde das Abzweigungsverhältnis der Actiniumreihe aus der Uranreihe mit etwa 4% gefunden, ein Wert, der dem von O. Hahn und L. Meitner angegebenen (von 3%) naheliegt.

Schliesslich wurden die verschiedenen Deutungsmöglichkeiten für die Herkunft der Actiniumfamilie im Zusammenhang mit der Frage nach dem Vorkommen von „Isotopen höherer Ordnung" mit gleichem Atomgewicht diskutiert, und auf die Folgerungen für die Anschauungen über die Grösse der Binnenkräfte, welche das Atomkerninnere zusammenhalten, hingewiesen.

Anmerkung während der Korrektur.

Seit Niederschrift obigen Berichtes ist E. Rutherfords „Bakerian lecture[1]) vom 3. 6. 1920 bekanntgeworden, worin er als einen Kernbaustein der Atome das Heliumisotop der Masse 3 feststellte. Analog dem α-Teilchen trägt es zwei positive Ladungen und seine Emission aus dem Atomkern eines Elementes würde die gleiche Verschiebung des chemischen Charakters hervorrufen wie ersteres. Es leuchtet sofort ein, dass, wenn eine der beiden „α"-Ausschleuderungen bei UII oder sonstwie eine in der Ac-Reihe diesem Kernbaustein entspräche, das gesuchte Atomgewicht 227 für Ac resultieren könnte. Wäre etwa eine solche Emission des neuen α-Isotops bei $RdAc$ denkbar, so könnte dies auch die Reichweitenanomalien deuten lassen.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London, (A) 97, 374 (1920).

Zur Endlichkeit des Gliedes $\int\limits_0^T \frac{C'}{T}\,dT$ in der Wegscheiderschen Dampfdruckformel.

Von

F. May.

(Eingegangen am 10. 7. 20.)

Bei Einführung von

$$C' = \alpha' + \beta' T + \gamma' T^2 + \cdots,$$

erscheint

$$\int\limits_0^T \frac{C'}{T}\,dT$$

als Integral einer an der unteren Grenze unendlich werdenden Funktion; und zwar hat das Integral keinen bestimmten Wert, denn sein erster Summand:

$$\int\limits_0^T \frac{\alpha'}{T}\,dT = \alpha' \lim_{\varepsilon = 0} \int\limits_{0+\varepsilon}^T \frac{dT}{T} = +\infty,$$

ein Umstand, welchem von Wegscheider bei Einführung von C' als Potenzreihe in seine Dampfdruckformel[1]) nicht Rechnung getragen wurde.

Wenn gemäss der Planckschen Annahme[2]) $\alpha' = 0$ gesetzt wird, so hat

$$\int\limits_0^T \frac{C'}{T}\,dT$$

einen bestimmten Wert. Einsetzung von

$$C' = \beta' T + \gamma' T^2 + \cdots$$

liefert dann die von Wegscheider abgeleitete Formel für Rlp[3]).

---

[1]) R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 757, 758 (1920). Gleichung (14).

[2]) Nullwerden der Molwärme C' des unter dem Drucke des gesättigten Dampfes stehenden Kondensates für $T = 0$.

[3]) R. Wegscheider, loc. cit., Gl. (14), worin das Glied $-\alpha' lT$ zu streichen ist.

Zur Endlichkeit des Ausdrucks $\int_0^T \frac{C}{T}\,dT$.

Von

Rudolf Wegscheider.

(Eingegangen am 20. 8. 20).

Durch die Güte des Verlages der Zeitschrift für physikalische Chemie kam mir der Korrekturabzug der vorseitigen Notiz von F. May zu, in welcher er sagt, dass ich bei Einführung von C' als Potenzreihe[1]) dem Umstand nicht Rechnung getragen habe, dass das im Titel angeführte Integral (im folgenden mit J_0 bezeichnet) einen Summanden enthält, der im allgemeinen unendlich ist und nur für $\alpha' = 0$ verschwindet. Diese Bemängelung ist nicht zutreffend. Der von F. May erwähnte Sachverhalt war mir nicht unbekannt. Es handelt sich hier um eine Schwierigkeit, welche allgemein den vom absoluten Nullpunkt an genommenen Entropieintegralen anhaftet. Die Endlichkeit der Entropie kommt in dem Fall, dass C nicht für $T = 0$ verschwindet, dadurch zustande, dass in

$$S = J_0 + S_0 \quad S_0 = -\infty$$

ist[2]). Der Ausdruck für die Entropie erscheint also unter einer unbestimmten Form. Ist C durch eine Potenzreihe darstellbar

$$(C = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \cdots),$$

so ist

$$S = \alpha l T + \beta T + \gamma \frac{T^2}{2} + \cdots - \alpha l 0 + S_0,$$

worin

$$-\alpha l 0 + S_0 = K$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 757 (1920).

[2]) Vgl. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 271 Anm.

einen bestimmten endlichen Wert hat. Das sieht man leicht, wenn man S als Summe eines bestimmten Integrals zwischen den von Null verschiedenen Grenzen T_1 und T und der Entropie bei der Temperatur T_1 (S_1) darstellt. Man hat

$$S = \int_{T_1}^{T} \frac{C}{T} dT + S_1 = alT + \beta T + \gamma \frac{T^2}{2} + \cdots - alT_1$$

$$- \beta T_1 - \gamma \frac{T_1^2}{2} - \cdots + S_1$$

und daher

$$K = S_1 - alT_1 - \beta T_1 - \gamma \frac{T_1^2}{2} - \cdots$$

Bei der Einführung der Potenzreihen in meiner erwähnten Abhandlung habe ich es nicht für nötig gehalten, auf diese Verhältnisse näher einzugehen. Wie ich dort ausdrücklich ausgesprochen habe[1], beabsichtigte ich nur, auch unter Benutzung dieser einfachsten und gebräuchlichsten Form der Darstellung funktioneller Zusammenhänge die Unterschiede aufzuzeigen, welche zwischen den Dampfdruckformeln von Nernst, Planck und mir (Gleichung 10 der erwähnten Abhandlung) bestehen. Nebenbei wurden an der Hand dieser beispielsweisen Darstellung die Beziehungen der Formeln von Nernst und Planck zur Gleichung von Clapeyron-Clausius beleuchtet. Hierbei habe ich entsprechend den vorstehenden Darlegungen (was F. May nicht bemerkt zu haben scheint und was ich besser ausdrücklich erwähnt hätte) die Glieder weggelassen, welche von den unteren (konstanten) Grenzen der Integrale herrühren, da dies nur eine andere Wahl der Intgrationskonstanten bedeutet, aber die veränderlichen Glieder der Funktionen nicht ändert. Ich will aber nun hinzufügen, dass bei Berücksichtigung der unteren Grenzen der Integration in Gleichung 14 k zu ersetzen ist durch

$$k - alT_1 - \beta T_1 - \gamma \frac{T_1^2}{2} - \cdots$$

wo in der ergänzten Formel k der Entropiewert eines Mols des Dampfes bei der Temperatur T_1 und dem Druck $p = 1$ ist, ferner S_0' durch

$$S_0' - \alpha' l O = K',$$

welches nach dem früher Gesagten einen endlichen Wert hat. Nimmt man diese Ergänzungen vor, so haben k und S_0' dieselbe Bedeutung wie

[1]) S. 757, Zeile 7—9 von unten.

in dem vorhergehenden Teil meiner Abhandlung, andernfalls nicht. Ähnlich wäre die Umformung der Planckschen Formel zu ergänzen. Bei Durchführung dieser Ergänzungen wird ferner

$$i = -K' + k - \alpha_0 - \alpha l T_1 - \beta T_1 - \gamma \frac{T_1^2}{2} - \cdots$$

und

$$a + \alpha' = -K' + k - \alpha_0.$$

An den Schlüssen bezüglich der Verschiedenheit der erwähnten Dampfdruckformeln und ihres Verhältnisses zur Clapeyron-Clausiusschen Gleichung wird dadurch nichts geändert.

Die sich darbietende Gelegenheit benutze ich zugleich, um an meiner erwähnten Abhandlung zwei Verbesserungen anzubringen. Auf S. 740, Anm. 1 soll es statt „nur bei Reaktionen ohne Änderung der Molekelzahl" heissen: „in der Regel nicht". Auf S. 748, Zeile 12—11 von unten soll es heissen: „Vom Volum soll angenommen werden, dass es bei unveränderter stofflicher Beschaffenheit nur eine Funktion von p und T ist". Ferner sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass im Glied $\Sigma P dx$ der Formel am Schluss von S. 748 auch Glieder von der Form $\Sigma p \frac{\partial v}{\partial x} dx$ stecken.

Wien, Erstes chemisches Universitätslaboratorium.

Bemerkungen zur Arbeit von Hocheder über Nebenvalenz und Molekülverbindungen.

Von

Edmund Neusser.

(Eingegangen 11. 7. 20.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von Hocheder[1]) ist ein Versuch, Nebenvalenz und Molekülverbindungen durch eine einfache physikalische Annahme zu erklären. Es wird angenommen, dass die Bindung durch eine (gewöhnliche) Valenz durch Elektronenschwingungen zwischen zwei Atomen zustande kommt. Dann müssen sich, wenn sich zwischen den Bindungen zweier Moleküle synchrone Schwingungen einstellen, diese Moleküle nach den elektrodynamischen Gesetzen anziehen, ebenso wie sich zwei parallele Ströme anziehen. Durch Betrachtung der NH_3-Verbindungen des dreiwertigen Kobalts wird ferner eine Regel abgeleitet, nach der sich vorausbestimmen lassen soll, welche Atome der Molekülverbindung elektrolytisch dissoziiert sind. Stellt man sich nämlich ein Kobaltatom etwa mit drei daran gebundenen Chloratomen in einer Ebene vor, so wird ein Chloratom nur dann dissoziieren, wenn sich beiderseits der Bindung *Co–Cl* ein Molekül, etwa NH_3 anlagert.

Diese vom physikalischen Standpunkt sehr plausible Annahme scheint mir aber beim Vergleich mit dem vorliegenden experimentellen Material auf Schwierigkeiten zu stossen. Schon eines der ersten von Hocheder angezogenen Beispiele, die Bildung der Ammonium-Salze, führt zu Konsequenzen, die bisher noch nicht beobachtet wurden. So müsste man z. B. durch Addition von C_2H_5Cl an $N(CH_3)_3$ einerseits,

---

[1]) Über die Natur der chemischen Bindung, ein Versuch, die Begriffe Nebenvalenz und Molekülverbindung auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen. Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 129 (1920).

von CH_3Cl an $N.(CH_3)_2.C_2H_5$ andererseits nicht weniger als drei Isomere erhalten können, nämlich:

$$\begin{matrix} CH_3 & C_2H_5 \\ | & | \\ N & Cl \\ \diagup \diagdown & \\ CH_3 \quad CH_3 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5 & CH_3 \\ | & | \\ N & Cl \\ \diagup \diagdown & \\ CH_3 \quad CH_3 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5 & \\ | & \\ N & Cl \\ \diagup \diagdown & \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 & CH_3 \end{matrix},$$

während bisher nur ein Körper $N \overset{\diagup C_2H_5}{\equiv} (CH_3)_3 \underset{\diagdown Cl}{}$ bekannt ist. Es liesse sich einwenden, dass die Bildungsbedingungen für diese Körper noch nicht bekannt sind, bzw. dass sie sich im ersten Augenblicke bilden, aber infolge innermolekularer Umwandlungen und ähnlichem sich in die bekannte, stabile Verbindung umsetzen.

Eine weitere Schwierigkeit entsteht bei Betrachtung der Sulfato- und Oxalo-Pentammin-Kobaltisalze. Die Salze der ersten Reihe geben mit $BaCl_2$[1]), die der zweiten mit Ca-Salzen[2]) in der Kälte keinen Niederschlag, ein Beweis, dass die Sulfato- bzw. Oxalo-Gruppe nicht dissoziiert ist. Nach dem Schema dieser Salze nach Hocheder müsste aber die SO_4- bzw. C_2O_4-Gruppe zur einen Hälfte dissoziiert sein. Doch auch hier liesse sich der Einwand durch Annahme von Verbindungen, analog den Bikarbonaten der Erdalkalien beheben, wenngleich diese Erklärung nicht gerade sehr wahrscheinlich ist.

In offenen Widerspruch jedoch mit den bisherigen Vorstellungen und mit der Erfahrung gerät die Annahme Hocheders in allen Fällen, in denen nicht, wie beim dreiwertigen Kobalt, die Höchstzahl der addierbaren Moleküle (Koordinationszahl) das doppelte der (gewöhnlichen) Valenzzahl ist. Ist die Koordinationszahl kleiner, so reicht die Zahl der addierten Moleküle nicht aus, um die Dissoziation sämtlicher auftretenden Ionen zu erklären, ist die Koordinationszahl grösser, dann sind nicht alle addierten Moleküle unterzubringen. Als Beispiel für den ersten Fall sei angeführt das Hexamminplatechlorid $Pt(NH_3)_6Cl_4$[3]). Dieses bildet mit Schwefelsäure in der Kälte und sofort das schwerlösliche Sulfat der Reihe, die Chloratome sind also alle dissoziiert; dazu wären aber 8 NH_3-Moleküle nötig. Ein Beispiel für den zweiten Fall ist die von Kohlschütter hergestellte Verbindung von $CuCl$ mit Thioharnstoff $Cu(SCN_2H_4)_3.Cl$[4]). Noch schwieriger zu erklären wäre

[1]) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **31**, 270 f. (1885).
[2]) Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 418 (1896).
[3]) Gerdes, Journ. f. prakt. Chemie (2) **26**, 265, 267 (1882).
[4]) Kohlschütter, Berl. Ber. **36**, 1151 (1903).

die Verbindung $Cu(SCN_2H_4)_2 . Cl$[1]), von der Kohlschütter ausdrücklich angibt, dass sie nicht dissoziiert; die zwei Thioharnstoffmoleküle müssten aber das *Cl*-Atom zur Dissoziation bringen. Nach allen angeführten Beispielen scheint es, dass die Annahme Hocheders nur unter Zuhilfenahme weiterer Zusatzhypothesen aufrechtzuerhalten ist. Alle angeführten Schwierigkeiten treten aber bei der Wernerschen Theorie nicht auf, die daher ihrer grösseren Einfachheit und Ökonomie wegen nach dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial vorzuziehen sein dürfte. Es wird vielleicht möglich sein, den Mechanismus der Koordination im Sinne Werners durch eine passende Annahme synchroner Elektronenschwingungen zu erklären, doch ist es jetzt wohl noch gewagt, die bewährte Koordinationslehre selbst durch eine neue Lehre ersetzen zu wollen.

---

[1]) Kohlschütter, loc. cit.

Wien, Juli 1920.

Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Anziehung kolloidaler Teilchen. (Eine Möglichkeit zur Erklärung der Gravitation.)

Von

Robert Fricke.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 20.)

In vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift veröffentlichten sehr exakten und sorgfältigen Arbeiten, deren mathematischen Teil v. Smoluchowski[1]) und deren experimentellen Teil A. Westgren und J. Reitstötter[2]), vor allem aber R. Zsigmondy[3]) ausgeführt hatten, wurde der Nachweis erbracht, dass die einzelnen Kolloidteilchen eines Sols aufeinander eine bestimmte Anziehungskraft ausüben, die zwar gewöhnlich bei einer kolloidalen Lösung nicht in die Erscheinung tritt, weil die sich gegenseitig abstossende Kraft der elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen wesentlich grösser ist als diese Anziehungskraft, die sich aber sofort bemerklich macht, wenn die Kolloidteilchen irgendwie entladen oder in ihrer Ladung stark geschwächt sind und die dann den hauptsächlichen Grund der Koagulation darstellt. Ein Anlass zu diesen wichtigen Untersuchungen war schon längere Zeit gegeben durch die Unmöglichkeit, die Schnelligkeit der Koagulation allein durch die Brownsche Bewegung und ein Entladensein der Kolloidteilchen zu erklären, sowie durch die Beobachtungen von v. Galecki[4]),

---

[1]) Physik. Zeitschr. **17**, 587 (1916) und Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 750 (1918).
[3]) Göttinger Nachrichten 1917 und Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 600 (1918).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 174 (1912).

Ellis[1]) und Powis[2]), dass kolloidale Lösungen schon vor dem Hardyschen „isoelektrischen Punkt", und zwar bei dem sog. „kritischen Potential", deutlich zu koagulieren beginnen und dass die gesamte Koagulation bereits vor dem Erreichen des isoelektrischen Punktes schnell zu Ende geführt wird. Das sog. „kritische Potential" ist dabei nach Zsigmondy dasjenige, dessen abstossende Wirkung eben oder eben noch nicht durch die von ihm entdeckte gegenseitige Anziehungskraft der Kolloidteilchen überwunden werden kann.

Diese Anziehungskraft ist nun nicht sehr gross. Sie führt, wie Zsigmondy, teilweise eine von v. Smoluchowski ausgearbeitete Formel benutzend, nachwies und wie in späteren Arbeiten bestätigt wurde[3]), nur dann stets zu einer Vereinigung zweier gleich grosser und elektrisch entladener Teilchen, wenn deren Mittelpunkte sich auf eine Entfernung von etwa 2·3 bis 3·0 Radiuslängen nahe gekommen sind, wenn also die Oberflächen der der Einfachheit halber kugelförmig gedachten Teilchen sich auf $^3/_{10}$ bis $^{10}/_{10}$ der jeweiligen Radiuslänge gegenseitig genähert haben. Selbtverständlich sind, wie Zsigmondy auch betont, die oben genannten Zahlen 2·3 usw. nur Mittelwerte, die einer mathematischen Hilfsvorstellung ihre Entstehung verdanken. In Wirklichkeit wird hier die Brownsche Bewegung alle möglichen Variationen hervorbringen.

Ich möchte nun zunächst kurz zeigen, dass die Notwendigkeit einer gegenseitigen nicht zu starken Anziehung von Kolloidteilchen sich in einer einfachen, aber meines Wissens bisher noch nicht hervorgehobenen Art unmittelbar aus der Wärmebewegung rein kinetisch ergibt, allerdings nicht aus der Brownscheu Bewegung der Kolloidteilchen allein, sondern aus einem Zusammenwirken der Wärmebewegung der Kolloidteilchen und der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle.

In Fig. 1 mögen die Kreise *a* und *b* zwei der Einfachheit halber als kugelig angenommene Kolloidteilchen bedeuten. Die in der Umgebung der beiden Kreise gezeichneten runden schwarzen Flecke seien Moleküle des betreffenden Lösungsmittels. Nehmen wir an, *a* und *b* seien Goldteilchen vom Durchmesser 10 $\mu\mu$, also nach Zsigmondy[4]) submikronische Goldteilchen von grosser Lösungsbeständigkeit, dann sind die Moleküle des Lösungsmittels in einem solchen Grössenverhältnis dazu gezeichnet, dass sie etwa 1 $\mu\mu$ Durchmesser haben, ein für die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 145 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 u. 186 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 750 (1918).
[4]) „Kolloidchemie", 2. Aufl. 1918, S. 16.

einzelnen Moleküle H_2O sicher viel zu grosser Wert, den wir aber ruhig beibehalten wollen, da das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich mit grosser Wahrscheinlichkeit als stark polymerisiert anzusehen ist. Ausserdem kommt es auch in der Figur nicht so sehr auf ein genaues Grössenverhältnis der beiden Teile an, da ja die submikronischen Goldteilchen in ihrer Grösse sehr wechselnd sein können.

Die Moleküle des Lösungsmittels sind weiterhin so gezeichnet, dass sie den ihnen zur Verfügung stehenden Raum zu wenig mehr als 0·3 ausfüllen. Diese Verteilung mag annähernd die Verhältnisse in einer

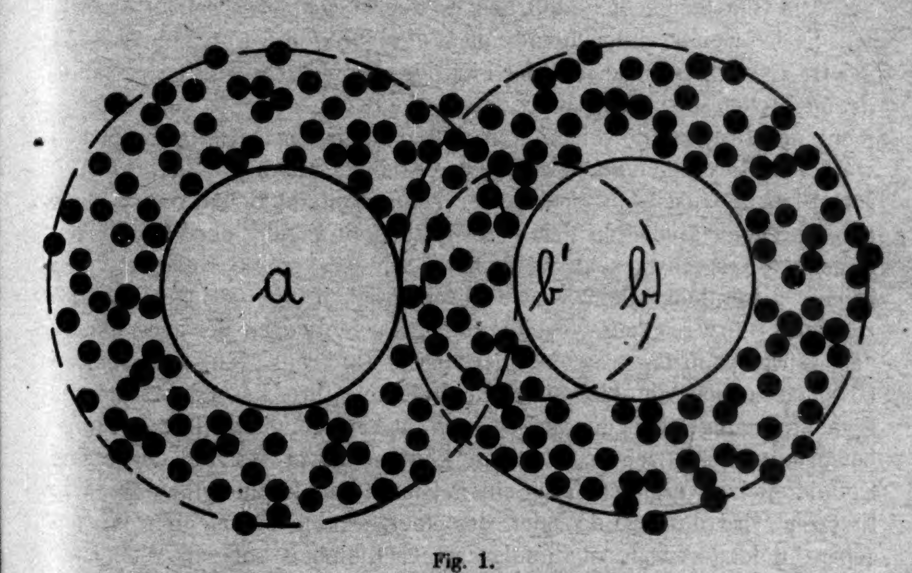


Fig. 1.

Flüssigkeit wiedergeben, wenn man von der aus dem Gesetz von den übereinstimmenden Zuständen abzuleitenden[1]) Annahme ausgeht, dass die Moleküle einer Flüssigkeit beim Siedepunkt derselben unter Atmosphärendruck 0·3 des Gesamtvolums einnehmen[2]).

Die Kolloidteilchen *a* und *b* werden nun in der betreffenden Lösung von allen Seiten her von anprallenden und wieder abprallenden Flüssigkeitsmolekülen getroffen werden. Dieser Ansturm wird zwar

[1]) W. Nernst, „Theoretische Chemie", 6. Aufl., S. 224.

[2]) Von der, vielleicht durch Massenanziehung oder elektrische Kräfte der Kolloidteilchen bedingten, den Oberflächen von *a* und *b* in Wirklichkeit sicher zunächst aufliegenden dichten Wassermolekülschicht können und wollen wir hier für unsere Zwecke vollständig absehen.

nicht in jedem Moment von allen Seiten ein gleichmässiger sein, dafür ist ja der beste Beweis das Zustandekommen der Brownschen Bewegung der Kolloidteilchen überhaupt, aber im grossen ganzen, d. h. über längere Zeit beobachtet, wird doch der Druck auf das Kolloidteilchen von allen Seiten her fast gleich sein, wofür der beste Beweis der ist, dass die im Ultramikroskop beobachtbaren Kolloidteilchen doch recht wenig eigentliche definitive Ortsbewegung im Verhältnis zu der nach allen Richtungen hin und her tanzenden Bewegung zeigen, dass also für letztere der bei weitem grösste Teil der Druckunterschiede auf den verschiedenen Seiten des Kolloidteilchens verbraucht wird.

Es ist weiter einleuchtend, dass die durch die Unregelmässigkeit der Brownschen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle auf den verschiedenen Stellen der Oberfläche des Kolloidteilchens entstehenden momentanen Druckunterschiede sich um so mehr gegenseitig ausgleichen werden, je grösser die Oberfläche des Kolloidteilchens und also auch es selbst ist, und dass umgekehrt sehr kleine Kolloidteilchen relativ stark den Unregelmässigkeiten der Brownschen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle ausgesetzt sein werden. Besonders grosse Kolloidteilchen zeigen also nicht allein wegen ihrer Trägheit die geringe, oft nur zitternde Brownsche Bewegung, sondern auch wegen der ausgleichenden Wirkung ihrer grossen Oberfläche. Und aus den umgekehrten Gründen zeigen die kleinen Kolloidteilchen ihre besonders lebhafte Eigenbewegung, bei der stets auch starke definitive Lokomotionsbewegung nachzuweisen ist. Man könnte das grosse und das kleine Kolloidteilchen vergleichen mit einem Riesendampfer und einem Nachen. Ersterer wird durch die Wellen des Meeres kaum zu leichtem Wiegen gebracht, letzterer „tanzt“ infolge seiner Kleinheit auf den Wellen.

Um nun zu unserer Fig. 1 zurückzukehren, so werden auch hier die Teilchen *a* und *b* zunächst so ziemlich gleichmässig von allen Seiten her durch anprallende Flüssigkeitsmoleküle getroffen werden. Daraus, dass die Flüssigkeitsmoleküle, wie in unserem Falle angenommen, etwa $^3/_{10}$ des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes einnehmen, welche Verhältnisse noch besser in Fig. 2 zu sehen sind, kann man ungefähre Schlüsse auf die Grösse der in der Flüssigkeit hauptsächlich vorkommenden freien Weglängen ziehen. Und zwar kann man dies tun, wenn man sich nacheinander die Wegmöglichkeiten verschiedener Moleküle überlegt und vergleicht, wobei man sich allerdings jedesmal die übrigen Moleküle als feststehend denken muss. Die wichtigen Modifikationen, welche in die freien Weglängen durch das Zusammenarbeiten der Brownschen Bewegung aller Moleküle noch hineingebracht

werden, kann man sich also an Hand der Verteilungsfiguren nicht oder nur schwer klar machen. Es bedarf dazu mathematischer Überlegungen. Doch sind, wie wir gleich sehen werden, die hier behandelten Fragen so allgemeiner Natur, dass wir auf eine genauere Bestimmung der Weglängen verzichten können[1]).

Bei einer in der soeben angegebenen Art angestellten Betrachtung und Überlegung der in den Figuren gezeichneten Molekülverteilungen kommt man zu dem Schluss, dass die meisten freien Weglängen zwischen 0 und 2 Moleküldurchmessern liegen werden, freie Weglängen zwischen 2 und 3 Moleküldurchmessern werden noch relativ häufig vorkommen, noch grössere schon seltener. Beobachten wir nun noch, dass durch das Zusammenarbeiten der Brownschen Bewegungen aller Moleküle die Möglichkeit zu grösseren Weglängen sicher noch vermehrt wird, so werden wir wohl keinen grossen Fehler begehen, wenn wir sagen, dass der auf der Oberfläche der Kolloidteilchen *a* und *b* herrschende Druck zum weitaus grössten Teile bestimmt wird durch anprallende Moleküle des Lösungsmittels, die aus Entfernungen von 0 bis etwa 5 Moleküldurchmessern gegen die Oberfläche der Kolloidteilchen stossen. In Fig. 1 ist diese „Stosssphäre" angedeutet durch die um *a* und *b* in der entsprechenden Entfernung gezogenen gestrichelten Kreise. (Von der grösstenteils indirekten Wirkung noch weiter als 5 Eigendurchmesser entfernter Moleküle können wir zunächst völlig absehen.)

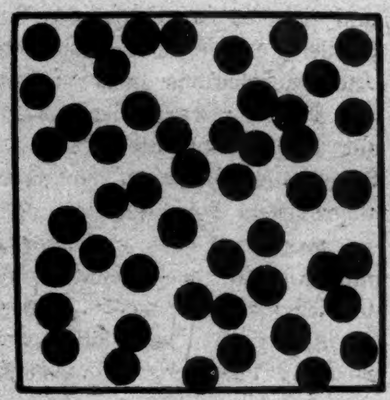


Fig. 2.

Hiermit ist nun die ganze Grundlage zum Verstehen der Notwendigkeit einer gegenseitigen Anziehung kolloidaler Teilchen auf kurze Entfernung gegeben. Denn es ist ohne weiteres einleuchtend, dass beim Aneinanderrücken der Oberflächen von *a* und *b* unter die Entfernung der „Stosssphäre" von 5 Moleküldurchmessern früher oder später einmal der Moment eintreten muss, in welchem auf den ein-

[1]) Selbstverständlich entspricht auch unsere Molekülverteilung in einer Ebene, in der sich alle Moleküle schematisiert in derselben Höhe befinden, nicht den Tatsachen, doch können wir auch den hierdurch bedingten Fehler aus dem soeben angeführten Grunde hier ruhig in Kauf nehmen.

ander zugekehrten Seiten der Kolloidteilchen dauernd ein geringerer Druck herrscht, als auf den anderen Seiten, weil eben zwischen den beiden Kolloidteilchen sich nicht mehr genügend Moleküle befinden, um einen Druck zu erzeugen, der dem auf den anderen Seiten der Kolloidteilchen gleicht. [In Fig. 1 ist solch eine starke Annäherung von *b* an *a* angedeutet durch den gestrichelt gezeichneten Kreis *b'*]. Infolge dieser Druckunterschiede müssen dann die Teilchen *a* und *b*, wenn nicht Unregelmässigkeiten der Brownschen Bewegung sie wieder auseinanderreissen [1]), aneinandergepresst werden. Die sich so geltend machende „Anziehungskraft" nimmt selbstverständlich immer noch mehr zu, je mehr die Kolloidteilchen aneinanderrücken, da dann die zwischen *a* und *b* befindliche Molekülzahl sich immer mehr verringert, und erreicht ihren höchsten Grad offenbar dann, wenn *a* und *b* sich berühren [2]). Sie ist also auch ein Grund des mehr oder weniger festen Aneinanderhaftens zweier bereits vereinigten Teilchen.

Die Reichweite dieser Anziehungskraft, d. h. also die Entfernung der beiden Kolloidteilchen, in welcher sich die ersten dauernden Druckunterschiede auf den einander zugekehrten und den voneinander abgekehrten Teilchenseiten bemerklich machen, wird nach obigem um so grösser sein, je grösser im Durchschnitt die freien Weglängen der Moleküle des lösenden Mediums und damit auch der Radius der „Stosssphäre" ist, d. h. also bei geringerer Dichte des lösenden Mediums. In diesem Falle wird auch, wie wir weiter unten sehen werden, unser Attraktionsmechanismus noch klarer, direkt in die Augen springend.

Es soll nun nicht etwa behauptet werden, der hier angegebene „Anziehungs"modus sei der einzige Grund zu den von v. Smoluchowski, Zsigmondy und den anderen Forschern festgestellten Tatsachen. Das geht ganz sicher nicht an, da man nach dem Vorgange von van der Waals und anderen bestimmt auch mit einer Molekularattraktion in vollkommen gleichartigen, nur aus einer Molekülgattung

---

[1]) Damit dies nicht zu leicht vorkommt, ist offenbar, wie ja auch zum Zustandekommen des ganzen Attraktionsmechanismus, ein bestimmter Mindestgrössenunterschied zwischen Kolloidteilchen und umgebenden Molekülen notwendig. (Siehe auch S. 444.)

[2]) Man kann sich die Notwendigkeit des oben geschilderten Entstehens von Druckunterschieden auf den verschiedenen Seiten der Kolloidteilchen bei deren starker Annäherung vielleicht noch klarer machen, wenn man den umgekehrten Weg benutzt wie oben, d. h. wenn man von zwei womöglich flächenhaft festaneinanderliegenden Teilchen ausgeht, die ja sicher auf den Berührungsflächen weniger Druck von Seiten der Flüssigkeitsmoleküle haben müssen, als auf den Aussenflächen, und diese langsam auseinanderweichen lässt.

zusammengesetzten Medien zu rechnen hat, in welchen noch kleinere, in der hier beschriebenen Art die Anziehung bewirkende Korpuskeln anzunehmen beim heutigen Stande der Wissenschaft eine unkontrollierbare Hypothese wäre. Jedenfalls aber ist einleuchtend, dass unser Attraktionsmechanismus bei der gegenseitigen Anziehung kolloidaler Teilchen neben der von Zsigmondy angenommenen Molekularattraktion eine bestimmte Rolle mitspielen muss, deren genauere Grösse zu ermitteln weiterhin Sache des mathematischen Kalküls und Experimentes sein wird.

Um zunächst bei ersterem zu bleiben, so wäre dabei einmal neben anderen Dingen zu beobachten, dass bei der gegenseitigen Annäherung

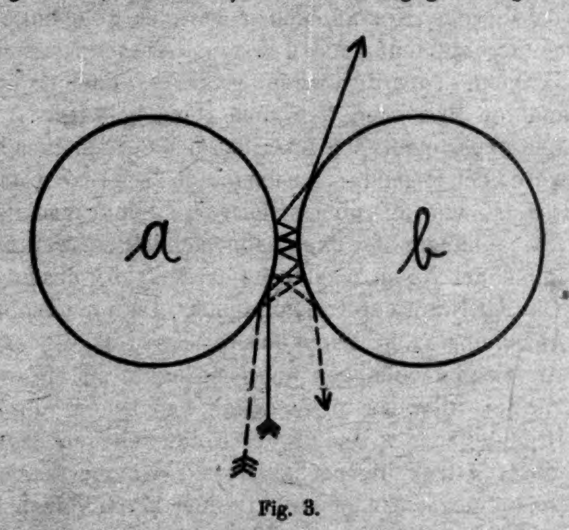


Fig. 3.

zweier kolloidaler Teilchen die Zunahme der Attraktion nicht ohne weiteres durch die Abnahme der zwischen beiden Teilchen noch befindlichen Flüssigkeitsmoleküle bedingt sein kann, selbst wenn man deren verschiedene Wirksamkeit in den verschiedenen Entfernungen von der Oberfläche der Kolloidteilchen berücksichtigt. Vielmehr ist hier zu bedenken, dass mit zunehmender Annäherung der Kolloidteilchen die Möglichkeit steigt, dass ihre beiden einander zugewandten Oberflächen sich Moleküle sozusagen „zureflektieren", wie dies in Fig. 3 durch die Zick-Zack-Pfeile angedeutet ist, die schematisch zwei ideale Bahnen solcher Moleküle andeuten sollen.

Dieser Vorgang wird gleichbedeutend mit einer Verlangsamung der Zunahme der gegenseitigen Anziehung bei Annäherung der Kolloid-

teilchen innerhalb der Stosssphäre sein[1]. Auch wäre bei einer mathematischen Überlegung unserer Theorie die direkte Stosssphäre, deren genauerer Wert zu bestimmen wäre, im Zusammenhang mit den weiter vom Kolloidteilchen entfernten Molekülschichten sowie anderen ebenfalls weiter entfernten Kolloidteilchen zu betrachten, worauf wir hier bei unseren ganz allgemeinen Auseinandersetzungen verzichten konnten.

Es ist weiterhin klar, dass ein Kolloidteilchen um so geeigneter sein muss, andere durch Koagulation an sich zu fesseln, je ausgedehnter seine „Stosssphäre" ist, in die andere Kolloidteilchen geraten können, d. h. je grösser seine Oberfläche und also auch es selbst ist[2]. Daher die schon lange von Zsigmondy[3] und anderen beobachtete Tatsache, dass grobe Kolloidteilchen bei der Koagulation die Rolle von ausflockungsbeschleunigenden Koagulationszentren spielen können, wovon z. B. beim Tonerdegewinnungsprozess nach Baier und bei manchen anderen Prozessen Gebrauch gemacht wird[4].

Bei einer experimentellen Ausarbeitung der uns hier beschäftigenden Frage wäre noch folgendes zu beobachten: Die Grösse des Radius der „Stosssphäre" ist, wie aus obigem hervorgeht, nur von der Natur des Lösungsmittels abhängig und zwar hauptsächlich von den maximalen in Betracht kommenden freien Weglängen der Moleküle des Lösungsmittels, aber nicht von der Natur der Kolloidteilchen. Da nun offenbar die Reichweite der Anziehungskräfte nach unserer Theorie mit dem Radius der „Stosssphäre" zusammenhängen muss, so ergibt sich folgendes: Wenn man, wie Zsigmondy das tut (s. oben), den Radius der Attraktionssphäre in Bruchteilen des Radius der Kolloidteilchen angibt, so wird man, falls unser Attraktionsmechanismus einen messbaren Anteil der wirklichen Anziehung ausmacht, bei Lösungen von verschieden grossen Kolloidteilchen in jedesmal demselben Lösungsmittel jedesmal andere Werte erhalten, weil eben die absoluten Grössen der Stosssphären dann

---

[1] Nach der neuesten Veröffentlichung von A. Westgren und J. Reitstötter (Naturwissenschaften 8, 277 [1920]) tritt gegenseitige Anziehung der Teilchen erst ein, wenn sie sich fast berühren, was man sich nach Fig. 1 schon vorstellen kann.

[2] Die Anziehung ist hier, wie überhaupt der ganzen Anschauung nach, der Oberfläche proportional, im Gegensatz zur Molekularattraktion, die wahrscheinlich der Masse proportional ist.

[3] „Kolloidchemie", 2. Aufl., S. 73; ausserdem Fussnote 3, S. 441.

[4] Näheres hierüber in meiner Arbeit: „Über die hydrolytische Spaltung der Alkalialuminate", Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 150 (1920). Doch wird natürlich bei diesen Prozessen die wahrscheinlich der Masse proportionale und daher relativ starke wirkliche „Molekularattraktion" der gröberen Kolloidteilchen ihre vielleicht überwiegende Rolle mitspielen.

vollkommen gleich bleiben, während die Grösse der Kolloidteilchen jedesmal eine andere wird. Und zwar muss dann bei grossen Kolloidteilchen der Radius der Attraktionssphäre relativ klein erscheinen und umgekehrt.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen der oben genannten Forscher scheinen mir diese Forderungen eher zu bestätigen als zu widerlegen.

Genau das Entegengesetzte müsste beobachtet werden, wenn eine der Masse proportionale „Molekularanziehung" der hauptsächliche Grund der gegenseitigen Anziehung kolloidaler Teilchen wäre. Da die Masse einer Kugel proportional dem Kubus des Kugelradius zunimmt, müssten grössere Kolloidteilchen auch in obiger Ausdrucksweise eine unverhältnissmässig grössere Attraktionssphäre haben als kleinere.

Eine weitere Stütze für die Richtigkeit meiner Ausführungen wäre die Beobachtung, dass die Reichweite der Anziehung mit der Dichte des Lösungsmittels, d. h. der Temperatur schwankte.

Es bedarf wohl kaum einer besonderen Hervorhebung, dass die ganzen bis jetzt von uns hier angestellten Überlegungen sich ohne weiteres auf die bekannte grosse Adsorptionsfähigkeit der kolloidalen Verteilungen, auf ihre „adsorptive Oberflächenwirkung", übertragen lassen, soweit letztere sich gegenüber anderen hochmolekularen oder kolloidalen Stoffen zeigt[1]).

Schliesslich komme ich zur zweiten hier zu behandelnden Frage:

Wenn man sich vorstellt, dass Teilchen etwa von der Grösse von Kolloidteilchen sich in einem Medium suspendiert befinden, dessen Moleküle eine mittlere Weglänge besitzen, die grösser ist, als der Durchmesser der betreffenden Teilchen, so ergeben sich Verhältnisse, wie wir sie etwa in einigen gasdispersen Systemen vorfinden, handle es sich nun um sehr feinen Rauch oder um mit feinsten Wassertröpfchen beladene Luft oder um derartige Lösungen von Metallteilchen in Gasen, wie sie Ehrenhaft zu seinen bedeutenden Arbeiten über den Lichtdruck und über das Atom der Elektrizität mit grossem Geschick hergestellt und verwendet hat.

Auf diese Art der dispersen Systeme angewandt folgen nun aus unserer „thermokinetischen" Betrachtungsweise dem obigen entsprechende, aber besonders einfache und klare Ergebnisse.

Auch in diesem Falle kann man zunächst eine sog. „Stosssphäre"

---

[1]) Da sie ja ausserdem sicher, wie ja auch unser Attraktionsmechanismus, eine Oberflächenerscheinung darstellt.

um *a* und *b* festsetzen, von deren Gebiet aus hauptsächlich der Druck auf *a* und *b* durch anprallende Gasmoleküle bestimmt würde, wobei eine gegenseitige Anziehung der dispersen Teilchen dann eintreten müsste, wenn die Entfernung ihrer beiden Oberflächen um einen bestimmten Bruchteil kleiner würde als die Entfernung von der Oberfläche eines Teilchens bis zur Oberfläche seiner Stosssphäre. Man kann sich aber hier die Verhältnisse noch einfacher klar machen. Ich werde dies an Hand von Fig. 4 versuchen:

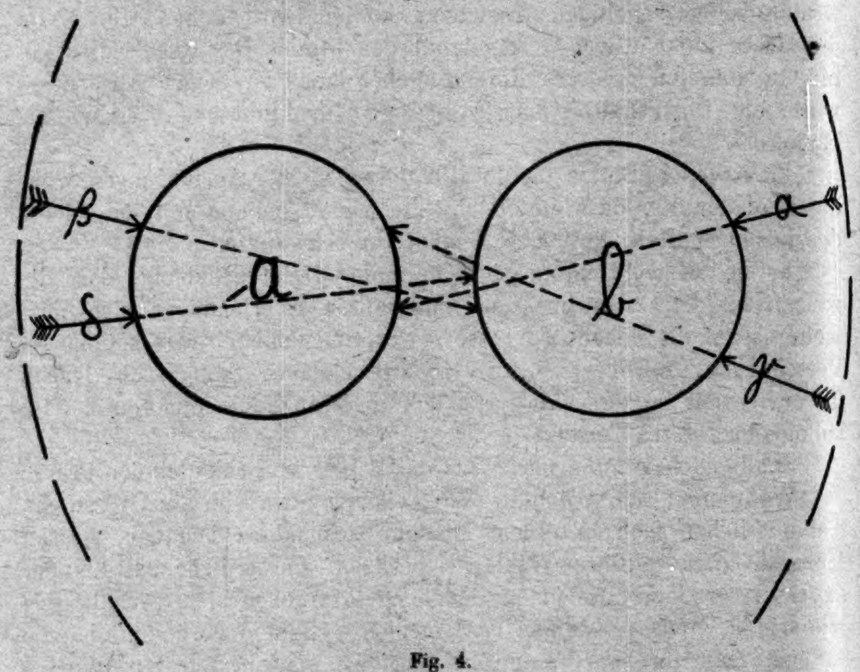


Fig. 4.

In Fig. 4 sind *a* und *b* so gezeichnet, dass jedes in der „Stosssphäre" des anderen liegt. Die Grenzen der beiden Stosssphären sind durch die gestrichelten Kreisteile angedeutet. Hierbei ist es nun ganz klar, dass ein Teil der Stösse, die für die Innenseite von *a* bestimmt wären, von der Aussenfläche von *b* aufgefangen werden, und umgekehrt ein Teil der für die Innenfläche von *b* bestimmten Stösse durch die Aussenfläche von *a*, wie das in der Figur durch die vier Pfeile angedeutet ist. Es findet hier also sozusagen eine gegenseitige „thermokinetische Beschattung" statt, die offensichtlich durch Erzeugung von Druckunterschieden auf den Innen- und Aussenflächen der Kolloid-

teilchen auf eine gegenseitige „Attraktion“ hinauskommen muss. Diese „thermokinetische Beschattung“ tritt, wie man sich leicht klar machen kann, nur dann ein, wenn die beiden Teilchen jedes vollkommen in der „Stosssphäre“ des anderen liegen[1]). Ragen die Teilchen nur jedes in die „Stosssphäre“ des anderen hinein, so gelten die oben zu Fig. 1 beschriebenen Attraktionsverhältnisse, liegt jedes ausserhalb der „Stosssphäre“ des anderen, so wird sich keine Anziehung bemerklich machen.

Für eine etwaige experimentelle Prüfung dieser letzteren Verhältnisse würde im grossen ganzen das oben für die kolloidalen flüssigen Lösungen gesagte gelten, wobei aber hier noch die Grösse der Stosssphäre wegen der Änderung der freien Weglängen ausserordentlich mit dem herrschenden Druck schwanken müsste. Auch hier wird diese „thermokinetische Schattenwirkung“ sicher einen messbaren Teil der etwa an gasdispersen Teilchen zu beobachtenden gegenseitigen Anziehung ausmachen müssen.

(Den anderen Teil der gegenseitigen Anziehung kolloidaler Teilchen, d. h. die wirkliche molekulare Attraktion, könnte man sich etwa wie folgt klar machen: Es steht dem offenbar nichts im Wege, in Fig. 4 statt des für die Innenfläche von *a* bestimmten Stosses durch ein körperliches Teilchen, den die Aussenseite von *b* auffängt, z. B. einen Lichtstrahl sich vorzustellen, dessen Druck und sonstige Energie, statt die Innenfläche von *a* zu erreichen, in den oberflächlichen Schichten von *b* zur Wirkung kommt. Also mit anderen Worten: statt der rein kinetischen Stosswirkungen kleinerer Korpuskeln auf die grösseren, sich dadurch gegenseitig „anziehenden“, könnte man sich ebensogut irgendwelche Strahlen denken, die auf die sich anziehenden Körper einen Druck ausübten, wobei dann eine gegenseitige Anziehung durch eine Schattenwirkung nach Art von Fig. 4 auch in einem vollkommen homogenen Medium stattfinden könnte und die stossenden kleineren Korpuskeln nicht mehr nötig wären. Hiermit würde unsere „thermokinetische“ zu einer „allgemeinen energetischen Schattentheorie“ sich erweitern. Doch sei dieser Versuch einer Erklärung der sog. Molekularattraktion natürlich nur mit grossem Vorbehalt gebracht, vor allem, weil unsere Kenntnisse über den Strahlungsdruck noch gering sind und es, wie Ehrenhaft nachgewiesen hat, auch eine Anziehung durch Strahlen, einen sog. negativen Strahlungsdruck

---

[1]) Diese Verhältnisse ändern sich in leicht zu übersehender Weise etwas, wenn es sich um 2 verschieden grosse Kolloidteilchen handelt, da dann u. U. der Fall eintreten kann, dass nur das kleinere Teilchen ganz in der Stosssphäre des grösseren liegt und nicht umgekehrt.

gibt, der für unsere Theorie nicht leicht zu verwenden wäre[1]). Ausserdem könnte man sich natürlich in einem scheinbar vollkommen homogenen Medium immer noch sehr kleine Korpuskeln vorstellen, die die Attraktion der viel grösseren Moleküle in der rein kinetischen Art mitbewirkten[2]). Diese zuletzt genannten Ideen hängen aufs engste mit den sogleich folgenden Auseinandersetzungen zusammen.)

Zum Schluss möchte ich nämlich einmal versuchsweise die in obigem benutzte Betrachtungsart auf ein noch allgemeineres Problem anwenden, und zwar auf nichts geringeres als die Gravitation. Es ergeben sich dann, wie wir gleich sehen werden, auf Grund von einigen zwar durchaus hypothetischen, aber nach dem heutigen Stand der physikalischen Forschung keineswegs unmöglichen Annahmen bemerkenswerte Möglichkeiten und Ausblicke:

Um schnell in medias res hineinzukommen, gehen wir zunächst von einer an Hand von Fig. 4 zu bildenden Idealvorstellung aus: Wir stellen uns vor, die darauf gezeichneten Kreise a und b seien irgendwelche Weltkörper beliebiger Grösse. Die beiden gestrichelten Kreisteile, welche in Fig. 4 die Grenzen der „Stosssphäre" andeuten sollten, denken wir uns aus der Figur vollkommen heraus und zwar in unendliche Entfernung verlegt, so dass also die in der Figur durch die Pfeile α, β usw. angedeuteten Stösse, welche a und b in verschiedener Art treffen, aus allen Entfernungen zwischen ∞ und 0 herkommen mögen. Es tritt, wie man sofort erkennt, unter diesen Umständen genau wie oben eine gegenseitige Anziehung von a und b ein, indem eben wieder die Aussenfläche von a viele für die Innenfläche von b bestimmte Stösse auffängt und umgekehrt[3]). Denken wir uns nun weiter, dass sich zwischen a und b, bei allen möglichen gegenseitigen Entfernungen der beiden, nichts oder kaum etwas befinde, was irgend-

---

[1]) Sicher werden bei diesen ganzen Verhältnissen auch elektrische Erscheinungen ihre Rolle mitspielen. (Vergl. z. B. P. Debye, Physik. Zeitschr. **21**, 178 [1920]).

[2]) Zur Unterstützung obiger Ideen mag die sicher berechtigte Annahme dienen, dass unsere Kenntnis der feinsten Strahlungsformen und materiellen Teilchen sicher noch lange nicht vollkommen ist. Wie durch Annahme feinerer Energieformen die Molekularanziehung auch nach unserer Anschauungsart der Masse proportional werden könnte, ergibt sich aus der sogleich folgenden Besprechung der Schwerkraft.

[3]) Der Gedanke, die Gravitation in dieser oder ähnlicher Weise zu erklären, ist keineswegs neu. Isenkrahe, Preston, Tolver u. a. haben bereits in dieser Art, allerdings unter Zuhilfenahme stossender Ätherteilchen, die Gravitation abzuleiten versucht. Näheres siehe z. B. in Winkelmanns Handbuch der Physik unter „Erklärung der Gravitation". Natürlich müsste nach dieser Vorstellung im Weltraum eine bestimmte, wenn vielleicht auch nur sehr geringe Reibung herrschen.

welche Stösse aufzuhalten imstande sei, so dass also alle in Art des Pfeiles *α* kommenden Stösse *a* wirklich erreichen würden, wenn *b* nicht im Wege wäre und umgekehrt, so ergibt sich ohne weiteres aus unserer Vorstellung der zweite Teil der Newtonschen Gravitationstheorie. Denn es ist ganz klar, dass die „thermokinetische“ oder sonstige „Schattenwirkung“ von *a* oder *b*, worauf ja doch die gegenseitige Anziehung beruht, unter den oben genannten Umständen mit dem Quadrat der Entfernung abnehmen muss, und damit natürlich auch die Gravitation[1]).

Der erste Teil der Newtonschen Gravitationstheorie, dass die Gravitation der Masse direkt proportional ist, ergibt sich aus unserer Überlegung nur dann, wenn wir annehmen, dass die Stösse *α*, *β* usw., deren Aufhaltung durch die sich „beschattenden“ Weltkörper der Grund der Anziehung sein soll, nicht ohne weiteres von den Oberflächen von *a* oder *b* aufgehalten würden (dann müsste ja die Anziehung der Grösse der Oberfläche proportional sein), sondern dass die Stösse *α*, *β* usw. imstande seien, Materie zu durchdringen (wie z. B. Radiumstrahlen oder vielmehr noch viel besser) und dass sie dann um so besser aufgehalten würden, je mehr Materie oder Masse sich ihnen in den Weg stellt, d. h. proportional der Masse.

Um nun von unserer Idealvorstellung zu den wirklichen Verhältnissen überzugehen, legen wir uns die Frage vor, welcher Art denn im Weltall solche gravitationsbewirkenden Stösse sein könnten.

Wurden die Stösse durch bewegte Korpuskeln ausgeführt, so müssten diese, um obigen Bedingungen genügen zu können, zum mindesten grösstenteils von ganz ausserordentlicher Feinheit sein, sicher von einer Grössenordnung, die uns bisher vollkommen unbekannt ist[2]). Es ist aber wohl ziemlich unwahrscheinlich, dass die Gravitation allein durch die körperlichen Stösse in Bewegung begriffener materieller Teilchen hervorgerufen werden sollte. Dagegen spräche unter anderem die im Weltall sicher anzunehmende kolossale Verdünnung. Diese gewährleistet uns aber andererseits eine enorme „mittlere Weglänge“ dieser etwa vorhandenen Teilchen, was (s. oben) für die hier erstrebte Anwendbarkeit unserer Theorie nur von Vorteil sein kann.

Doch könnte man ja schliesslich auch hier, wie bereits oben einmal geschehen[3]), versuchen, noch das ganze grosse Gebiet der

---

[1]) Die „Schattenwirkung“ von *a* oder *b* muss sich nach obigen Annahmen ebenso im Raume verteilen, wie etwa Licht, das von *a* und *b* als Lichtquellen ausginge und dessen Intensität ebenso mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

[2]) Das heisst von Grössenordnungen, die noch weit unter der des Elektrons lägen.

[3]) Siehe oben den Versuch einer Erklärung der molekularen Attraktion.

Strahlung mit in unsere Theorie einzubeziehen, so dass auch durch Strahlungsdruck und dessen „Schatten" eine Attraktion stattfände.

Aber auch hier würden wir mit den uns bekannten Strahlensorten nicht auskommen, sondern müssten, um zu einem Aufgehaltenwerden der Strahlen proportional den Massen zu gelangen, noch viele bisher unbekannte Strahlungsformen von noch weit kürzerer Wellenlänge als die Röntgenstrahlen annehmen.

Die Annahmen, die wir so machen müssten, um unsere Theorie auf die Gravitation anwenden zu können, sind bei näherer Überlegung zwar alle durchaus noch im Bereiche des Möglichen, vielleicht sogar des Wahrscheinlichen, entbehren aber durchaus noch der exakten Grundlage. Doch wird man zugeben müssen, dass infolge der gerade aus den neuesten Forschungen über den Bau des Atoms sich ergebenden geradezu ungeheuerlich geringen wahren Raumausfüllung der Atome zusammen mit z. B. der Nernstschen „Nullpunktenergie"[1]), die auch in der Einwirkung aller Energiequellen entrückten Räumen grosse Mengen von Energie fordert, über deren Natur wir bisher nichts wissen, derartige Gedanken durchaus naheliegend geworden sind, ganz abgesehen davon, dass unsere gravitationsbewirkenden Stösse garnicht mal vollkommen proportional zur wirklich vorhandenen Masse aufgehalten zu werden brauchten, da wir ja doch die Masse aus der Gravitation (Gewicht usw.) zu bestimmen pflegen und daher umgekehrt letztere nie durch erstere kontrollieren können.

Auch aus anderen Gründen liegen diese Hilfsannahmen eigentlich verlockend nahe, z. B. deshalb, weil sich aus diesen Annahmen mit Leichtigkeit die verschiedenen Temperaturen der Weltkörper erklären würden. Ein Weltkörper müsste dann um so höhere Temperatur besitzen, je mehr Masse er besässe, weil er dann um so mehr der Weltallenergie (wenn ich so sagen darf) in sich aufhalten könnte, sein Energieinhalt müsste also eine Funktion seiner Masse sein[2]), was mit unseren diesbezüglichen astronomischen Kenntnissen nicht unvereinbar zu sein scheint.

Die Konstanz der Sonnentemperatur wäre nach derselben Annahme etwas Selbstverständliches.

Bei den beiden zuletzt angeführten Ideen drängt sich uns nun aber eine Frage auf, die wir leider bis heute nicht zu beantworten

---

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. 1916.

[2]) Aus demselben Grunde müsste ein Weltkörper in seiner Mitte am heissesten sein, weil dort seine Masse am dichtesten ist.

imstande sind und zwar die Frage: Wo bleibt die nach unserer Hilfsannahme in die Weltkörper andauernd einströmende Energie letzten Endes? Sammelt sie sich als Atomenergie oder sonstwie an oder strahlt sie etwa in veränderter Form wieder in den Weltraum aus? Hierüber weitere Gedanken zu spinnen, wäre vollkommen zwecklos, da diese doch vorläufig durch keine Beobachtungen auf ihre Richtigkeit nachgeprüft werden könnten.

Nur nebenbei sei noch erwähnt, dass man durch den obigen genau entsprechende Überlegungen neben anderen Erscheinungen der Gravitation sich auch mit Leichtigkeit die Erscheinungen der Oberflächenspannung abzuleiten vermag, was ja aber schon in bekannter Weise aus der Erklärbarkeit der Molekularattraktion durch unsere Anschauungsweise sich ergibt.

Endlich sei noch auf einen wichtigen Zug der „allgemeinen energetischen Schattentheorie" mit vor allem ihren im zweiten Teil gemachten Hilfsannahmen hingewiesen. Sie käme, wie eine einfache Überlegung zeigt, auf eine anhäufende Sammlung von ungeordneter kinetischer, d. h. Wärmeenergie kleiner Teilchen (vielleicht auch teilweise auf eine Sammlung freier Strahlung) in die kinetische und sonstige Energie grösserer Körper hinaus, sie wäre also ein Prinzip, das der für unsere Anschauung vom ewigen Kreislauf des Weltalls so verhängnisvollen Entropie im Grossen und Kleinen entgegenwirkt. Die Theorie trägt also, abgesehen von ihrer ausgedehnten Anwendbarkeit, einen stark energiesammelnden Charakter[1]. Sollte das nicht das Wesen der Gravitation sein? — — —

Wenn ich durch die in dieser Arbeit vorgebrachten Überlegungen anregend auf die Weiterverfolgung der behandelten Fragen auf mathematischem und experimentellem Wege einwirken sollte, so ist der Zweck dieser Veröffentlichung erreicht.

Kurze Zusammenfassung.

1. Auf Grund von thermokinetischen Betrachtungen wird die von Zsigmondy, v. Smoluchowski u. a. nachgewiesene gegenseitige An-

[1]) Ausserdem hat sie auch offenbar durch die Gravitationswirkung und was die Stösse der kleinen Korpuskeln angeht, einen materiensammelnden Charakter, was mit unserer obigen Bemerkung in Zusammenhang gebracht werden könnte, dass nach unserer Theorie der Energieinhalt der Weltkörper eine Funktion ihrer Masse sein müsste. Ein Ineinanderübergehen von Materie und Energie würde unseren Überlegungen natürlich höchstens dienlich sein können.

ziehung in Lösung befindlicher kolloidaler Teilchen als zum Teil nicht auf Molekularattraktion, sondern auf kinetischer Grundlage beruhend erklärt.

2. Dieselben Verhältnisse werden für gasdisperse Systeme auseinandergesetzt und eine sogenannte „thermokinetische Schattentheorie“ entwickelt.

3. Die „thermokinetische“ wird zu einer „allgemeinen energetischen Schattentheorie“ erweitert und der Versuch gemacht, diese auf Grund bestimmter hypothetischer Hilfsannahmen auf weitere physikalische Probleme (darunter die Gravitation) auszudehnen. Diese Erörterungen zeigen bemerkenswerte Ergebnisse, haben aber doch wegen der Hypothesen und vor allem wegen einer sich ergebenden Unklarheit nur spekulatives Interesse.

Giessen, im Juli 1920.

Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt — ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt, und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum.

Von

D. Reichinstein.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 20.)

Einleitung.

Der Schöpfer der Unipolardetektoren, auch Kontaktdetektoren genannt, war F. Braun (1902). Aus seinen älteren Arbeiten[1]) über unipolare Elektrizitätsleitung folgerte er, dass sie als Ventile wirken müssen, und erkannte allgemein, dass die Wirkung eines Kontaktdetektors durch dessen Unipolarität hervorgerufen wird[2]).

Aber in einer neueren Arbeit[3]) verlässt F. Braun den Standpunkt der Unipolarität insofern, als dieselbe elektrochemisch verstanden werden sollte, und sagt[4]):

„Es ist unzweifelhaft, dass die angeführten Substanzen im allgemeinen Ventilwirkung zeigen. Man hat eine — allerdings selbst noch nicht aufgeklärte, Tatsache vor sich, die sich auf bisher bekannte Erscheinungen nicht zurückführen lässt . . . Ich komme aber — ich lasse

---

[1]) F. Braun, Pogg. Ann. **153**, 556 (1874); Wied. Ann. **1**, 94 (1877).

[2]) Sehr ausführlich findet man die Literaturangaben über Kontaktdetektoren bei A. Székely de Doba, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math. Naturw. Kl. Abt. IIa **127**, 719 (1918).

[3]) F. Braun, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **8**, 203 (1914).

[4]) Loc. cit. S. 205.

die Gründe hier bei Seite — aus meinen Versuchen, wenigstens die für Detektoren, die ich jetzt genauer prüfte (z. B. Pyrolusit, Manganerze überhaupt, Pyrit, kurz die meisten in der Praxis verwendeten) zu dem Schluss, dass ihre Wirkung in den Hochfrequenzströmen der drahtlosen Telegraphie jedenfalls in erster Linie auf einer thermoelektrischen Wirkung beruht, und schliesse mich damit der schon oft, speziell von Tissot[1]) auf Grund seiner Versuche ausgesprochenen Ansicht in der Hauptsache an."

Was hat F. Braun bewogen, die Auffassung, die aus seinen eigenen Arbeiten entstanden ist, zu verlassen?

In der zitierten Schrift finden wir darüber nichts Wesentliches, mit Ausnahme einer Fussnote betreffs der Versuche von Pierce[2]). In derselben sagt Braun folgendes:

„Pierce findet eine ganz besonders stark ausgesprochene Unipolarität bei Carborund. Die Stromstärken in beiden Richtungen verhalten sich bei manchen Stücken wie 1 : 100, selbst 1 : 900 bei 10 bis 20 Volt und Strömen von der Grössenordnung 100—300 Mikroampère. Solche Differenzen (ähnlichen bin ich neuerdings bei gut leitenden Schwefelmetallen begegnet) hatte ich früher nicht beobachtet. Eine Erklärung durch polarisationsartige Effekte ist damit von vornherein ausgeschlossen. Ich muss aber daran erinnern, dass ich schon in meiner ersten Mitteilung Versuche mit etwa 16 Volt (8 Bunsenelementen) und Strömen, die in Bruchteilen von Mikroampères lagen, mitgeteilt und dass ich später nachgewiesen habe, dass der Widerstand schon in Zeiten von weniger als $^1/_{500}$ Sekunden seinen dem konstanten Strom entsprechenden Wert annimmt."

Die hier in Frage kommenden kurz andauernden Polarisationen von kleiner Polarisationskapazität habe ich vor einigen Jahren untersucht[3]). Ich stellte fest, dass mit Hilfe eines Kommutators, welcher es erlaubte, eine sogenannte lichtempfindliche Selenzelle 1000—2000 mal pro Sekunde mit einer Stromquelle zu verbinden und nach der Unterbrechung dieses Stromkreises dieselbe an eine Messvorrichtung anzuschliessen, bei der Selenzelle sich Polarisationen von mehreren Volt nachweisen lassen.

Der Sitz dieser hohen Polarisationen konnte nicht an den Berührungsstellen zwischen den Platindrähten und dem angeschlossenen Selen gedacht werden, sondern vielmehr innerhalb der diskontinuier-

---

[1]) Journ. de phys. 887 (1910); 595 (1909).

[2]) Phys. Rev. 25, Juli 1907.

[3]) Reichinstein, Zeitschr. f. wiss. Phot. 17, 16 (1917).

lichen Selenmasse, die aus mehreren hintereinander geschalteten Polarisationszellen bestehend gedacht werden muss. (Es muss noch bemerkt werden, dass bei feuchten Selenzellen mit gewöhnlichen Mitteln langsam abklingende Polarisationen von der Grössenordnung eines Zehntelvolts wahrzunehmen sind.)

Diese Versuche lassen einerseits den Mechanismus der Lichtwirkung bei der Selenzelle erkennen, andererseits lassen sie die elektrochemische Analogie zwischen den Kontaktdetektoren und der Schlömilchzelle wahrnehmen[1]).

Würde man aber die Wirkung eines Kontaktdetektors bei der drahtlosen Telegraphie aus seiner Unipolarität, bestimmt durch Aufnahme seiner Charakteristik beim konstanten Strom in beiden Richtungen, wie es immer geschieht, erschliessen wollen, so würde man auf Widersprüche stossen müssen.

Bei dem Haupttypus aller Kontaktdetektoren, nämlich bei der Schlömilchzelle, können wir auch leicht die Gründe feststellen, warum die Methode der Unipolaritätsbestimmung durch Aufnahme seiner Charakteristiken beim konstanten Strom in beiden Richtungen versagen muss. Eine aktivierte, in verdünnte H_2SO_4 tauchende Platinelektrode, anodisch mit kleinen Stromdichten behandelt, wird nämlich passiv schon nach Zeiten von der Grössenordnung $^1/_{100}$ Sekunde seit Anfang der Elektrolyse, und jetzt nimmt die Platinelektrode anodische Polarisationswerte an, die viel höher sind, als im Falle der kathodischen Polarisation derselben Elektrode, beiderseits gemessen gegenüber den entsprechenden Gleichgewichtspotentialen[2]). Bei Wechselstrom, weil durch den kathodischen Anteil desselben die *Pt*-Elektrode jedesmal aktiviert wird, liegen die Unipolaritätsbeziehungen anders, und in einer

---

[1]) Es möge hier ein typischer Versuch (loc. cit.), näher besprochen werden. Beim Anlegen von 6 Volt an die Selenzelle wurde ihre Polarisation zu 3·2 Volt bestimmt; dieselbe sank beim Belichten der Zelle von 3·2 auf 1·0 Volt. Daraus ergibt sich, dass ceteris paribus die Stromstärke beim Belichten der Seelenzelle zu derjenigen beim Verdunkeln sich wie 5·0 (= 6 — 1·0) zu 2·8 (= 6 — 3·2) verhalten muss, was die 80%-ige Zunahme des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle bei ihrem Belichten erklärt. Streng quantitativ braucht sich nicht aus diesen Messungen die Änderung des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle beim Belichten bestimmen lassen, weil die Bestimmung ihrer Polarisationen nicht während des Durchganges des polarisierenden Stromes, sondern nach seiner Unterbrechung geschah. Es möge hier noch erwähnt werden, dass Herr H. Greinacher, welcher meine Versuche wiederholte und sie bestätigt gefunden, (siehe z. B. Verhandl. d. d. Phys. Ges. **19**, 51 [1917]), die Bedeutung des vorliegenden Befundes nicht erkannte und meinen Ausführungen nicht folgen zu können schien.

[2]) Vgl. Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 672 (1913).

KCN-Lösung löst sich bei Wechselstrom die Pt-Elektrode auf, was sie bei Gleichstrom nicht tut. Es ist dabei noch besonders zu betonen, dass der kathodische Anteil des Wechselstroms H_2 entwickelt, natürlich bei relativ hohen Polarisationswerten.

Nicht also die statischen Charakteristiken, sondern die dynamische Charakteristik ist es, die imstande ist, richtigen Aufschluss über diejenigen Unipolaritätsbeziehungen zu liefern, welche für die Detektorwirkung massgebend sind.

War die Unzulänglichkeit der alten Methode der Unipolaritätsbestimmung der wahre Grund, warum F. Braun die Unipolaritätsauffassung der Detektorwirkung verlassen hat?

Überlegungen oben angeführter Art haben mich schon im Jahre 1913[1]) bewogen, endgültig den Standpunkt der elektrochemischen Theorie der Detektorwirkung zu vertreten.

Aber beim Übergang zur Bestimmung der quantitativen Grössen der Detektorwirkung bei der Schlömilchzelle mit vorgeschalteter Stromquelle stösst die elektrochemische Theorie auf Schwierigkeiten viel komplizierterer Art.

Problemstellung.

Bekanntlich weist eine kleine Pt-Spitze einer grossen Pt-Elektrode gegenüber in H_2SO_4 schon ohne einen vorgeschalteten Akkumulator Ventilwirkung schwacher Wechselströme auf, und eignet sich somit schon als Detektor bei der drahtlosen Telegraphie. Nun ist aber bei der Vorschaltung einer Gleichstromquelle die Detektorwirkung viel stärker: es findet nämlich beim Ankommen von elektrischen Wellen eine Zunahme des anodischen Stromes statt, der ausgehend von der Stromquelle die Schlömilchzelle passiert, und zwar ist diese Stromzunahme grösser, als die Ventilwirkung der elektrolytischen Zelle bei Abwesenheit der äusseren Stromquelle.

Wie gross ist die obere Grenze dieser Stromzunahme? Ist dieselbe durch die Stärke des ausgeglichenen Wechselstroms, der durch die elektrischen Wellen geliefert wird, begrenzt?

Der Versuch zeigt nun überraschenderweise, dass dies keineswegs der Fall ist, dass die Zunahme des Gleichstroms bedeutend grössere Werte, als die Stärke des Wechselstroms annehmen kann.

Bezeichnen wir mit J_1 die Stromstärke im Kreise, bestehend aus Stromquelle, Induktionsspule und Schlömilchzelle vor dem Eintreffen

[1]) Loc. cit.

von elektrischen Wellen, mit J_2 die Stromstärke, während in der Induktionsspule schwache Wechselströme induziert werden, so kann die Differenz $J_2 - J_1$ die Stärke des induzierten Wechselstroms übersteigen. In Tabelle 1, die aus einer Untersuchung von V. Rothmund und A. Lessing[1]) entnommen ist, bedeuten J_1 und J_2 Ausschläge des Galvanometers in Zentimetern, wobei 1 cm entspricht $1{\cdot}9 \times 10^{-8}$ Amp.

Man ersieht aus Tabelle 1, dass das Verhältnis $\frac{J_2}{J_1}$ mit wachsenden J_1-Werten fällt, so dass dabei die Anordnung immer unempfindlicher als Detektor wird, aber die Differenz $J_2 - J_1$ gut ausgesprochen wächst,

Tabelle 1.

J_1	J_2	$\frac{J_2}{J_1}$	$J_2 - J_1$
0·0	2·5	∞	2·5
0·1	11·0	110	10·9
1·5	27·0	18	25·5
8·6	>50	unbestimmt	unbestimmt

und bei dem letzten Wert wir bereits die Grössenordnung 10^{-5} Ampère erreichen. Ob der Wechselstrom diese Stärke besass, lässt sich aus der Arbeit von Rothmund und Lessing nicht entnehmen, die Forscher haben in ihrer Arbeit sich andere Ziele gestellt. Wiederholt man aber diese Versuche der Aufnahme der Stromdichte — Spannungskurve ohne und mit übergelagertem schwachem Wechselstrom von bekannter Intensität — so überzeugt man sich leicht in dem oben Gesagten.

Daraus folgt, dass es sich bei der geschilderten Anordnung keineswegs um eine mehr oder weniger vollkommene Ventilwirkung handelt.

Gelingt es aber, die gegenseitigen Gesetzmässigkeiten, die zwischen den Grössen J_1, J_2, $\frac{J_2}{J_1}$ und $J_2 - J_1$ herrschen, aufzudecken, so kann der gesamte Mechanismus der Detektorwirkung als erschlossen betrachtet werden.

Das Problem.

Man denke sich eine elektrolytische Zelle so lange Zeit von einem Gleichstrom durchflossen, dass ihre Polarisation sowie der Gleichstrom konstant, d. h. von der Zeit unabhängig wurden.

---

[1]) Ann. d. Physik **15**, 193 (1904).

Damit also die Polarisation stationär den Wert E_1 behält, muss während einer Zeitdauer von a Sekunden durch die Zelle eine Strommenge Q_1 gleichstromförmig passieren.

Wir denken uns weiter zwei Fälle: erstens den Gleichstrom für eine so kurze Zeit unterbrochen, dass praktisch vom Augenblicke des Einsetzens des Gleichstroms nach der Stromunterbrechung die Stromstärke sowie die Polarisation ihre alten Werte besitzen; zweitens soll während der (kurze Zeit) andauernden Stromunterbrechung der elektrolytischen Zelle (z. B. durch Kurzschluss) die Strommenge Q_2 entnommen werden.

Wie gross muss nun die von der fremden Stromquelle durch die elektrolytische Zelle innerhalb a Sekunden seit dem Einsetzen des Stromes der fremden Stromquelle durchpassierende Strommenge sein, damit die Polarisation ihren alten Wert E_1 stationär erreicht?

Man würde a priori geneigt sein, anzunehmen, dass es sich dabei keineswegs um grössere Strommengen als $Q_1 + Q_2$ handeln kann.

Die oben mitgeteilten Erfahrungsergebnisse zwingen aber zu der Annahme, dass solche Fälle existieren müssen, bei welchen die innerhalb a Sekunden nach der Stromentnahme durchzusendende Strommenge (sie soll mit Q_3 bezeichnet werden), die die Polarisation den alten Wert E_1 annehmen lässt, bedeutend grösser als die Summe $Q_1 + Q_2$ ist.

Es muss somit gelten:

$$Q_3 > Q_1 + Q_2 .$$

Der neue Effekt.

(Zum Patent in den Ländern der Patentunion angemeldet.)

In der Fig. 1 bedeuten:

- *A* eine Gleichstromquelle. Um z. B. beliebige Spannungen zwischen 10 und 12 Volt herzustellen, bestand *A* aus einer 10 Volt-Batterie, hintereinandergeschaltet mit einer verschiebbaren Spannung 0—2 Volt, gebildet durch Abzweigen von über einen gespannten Draht liegenden 2 Volt;
- *B*, *C* und *D* Galvanometer;
- *W* einen selbstinduktions- und kapazitätsfreien verschiebbaren Widerstand;
- *Z* eine oder mehrere hintereinandergeschaltete elektrolytische Zellen;

U einen Stromschlüssel;

K einen rotierenden Kommutator, der es erlaubt, c mit a zu verbinden, diese Verbindung zu unterbrechen und danach c mit b zu verbinden usw.; es dürfen aber nicht gleichzeitig c mit a und b verbunden sein.

Wird nun der Kommutator in Gang versetzt und U geschlossen, so werden abwechselnd nacheinander die Stromkreise $AaKcCZBA$ und $ZCcKbDWUZ$ geschlossen.

Durch den zweiten Stromkreis wird die in Z auftretende Polarisation durch die Entladung zum Teil vernichtet, wonach Z im ersten Stromkreise von neuem aufgeladen wird usw.

Die Versuche zeigen nun, dass alle vorkommenden Polarisationsfälle sich in zwei Gruppen teilen lassen.

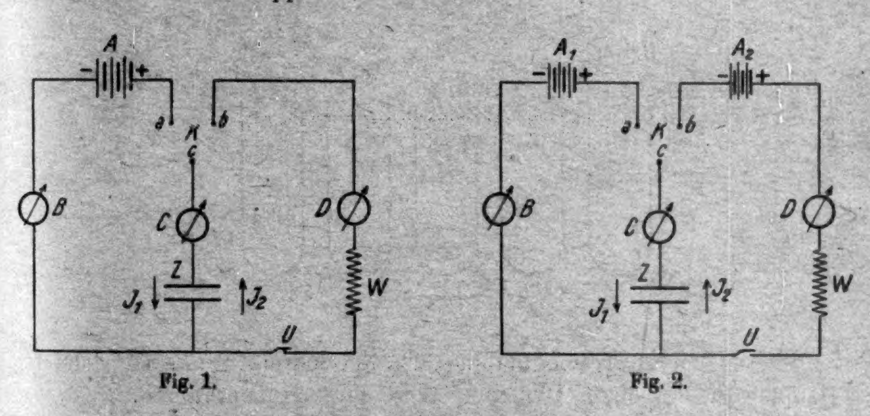


Fig. 1. Fig. 2.

Gruppe I betrifft Fälle, bei welchen nahezu gilt: $Q_3 = Q_1 + Q_2$.

Als typischer Fall dieser Gruppe möge das Verhalten der elektrolytischen Batterie, bestehend aus fünf hintereinander geschalteten Zellen Ni—konzentrierte wässerige Na_2CO_3-Lösung—Ni (Fig. 3) beschrieben werden.

Die Ni-Elektroden bestanden aus etwa 0·5 mm dicken Nickeldrähten, wobei die Anoden nur wenig in den Elektrolyten, und die Kathoden tiefer in denselben eintauchten. Als A diente eine 10 Volt-Akkumulatorenbatterie. Nach kurzer Elektrolyse beim im Gang befindlichen Kommutator und beim offenen U werden die Nickelelektroden schwarz und in B stellt sich eine Stromstärke von nahezu 15 Teilstriche ein (1 Teilstrich = 0·016 Milli-Ampère). Durch Schliessen von U erscheint in D ein hoher Ausschlag von etwa 200 Teilstriche, aber auch in B herrscht dabei dieselbe Stromstärke von 200 Teil-

strichen. Von allen untersuchten Fällen dieser Gruppe I, welche bei nahezu gleicher Grösse der Elektrodenoberfläche beim offenen U etwa dieselben Stromstärken in B und hohe Polarisationen ergaben, gehört der beschriebene Fall zu solchen mit höchster Polarisationskapazität, d. h. zu solchen, welche ceteris paribus eine hohe Stromentnahme in D erlauben (= Akkumulatorenfall).

Gruppe II: $Q_3 > Q_1 + Q_2$.

Als typischer Fall dieser Gruppe möge kurz das Verhalten einer Polarisationsbatterie, bestehend aus fünf hintereinander geschalteten Pt–H_2SO_4–Pt-Zellen beschrieben werden. Die Stromquelle in A besass 12 Volt. Beim offenen U herrscht in B eine effektive Stromstärke von 1·2 Milli-Ampère, welche beim Schliessen von U auf 5 Milli-Ampère hinaufsteigt, wobei im Nebenkreis in D nur 0·2 Milli-Ampère auftreten.

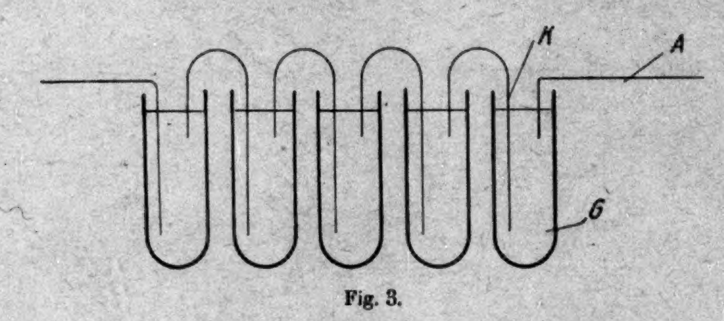


Fig. 3.

Infolge der Stromentnahme im Nebenkreis verstärkt sich der Hauptstrom um einen 19 fachen Wert der Stromentnahme:

$$\frac{5 - 1{\cdot}2}{0{\cdot}2} = 19.$$

Bei Anwendung verschiedener Massregeln lässt sich dieser Effekt für technische Zwecke bedeutend vergrössern. Auch durch Anwendung eines Hochfrequenzkommutators lässt sich eine bedeutende Vergrösserung dieses Effektes voraussagen (bei den beschriebenen Versuchen stand mir ein Kommutator zur Verfügung, der nur einige Mal in der Sekunde den Strom kommutierte).

Hier reicht aber der Hinweis auf die beschriebene Übersetzungsgrösse der beiden Stromstärken vollkommen aus.

Um die mannigfaltigsten Beziehungen zwischen den Stromstärken im Haupt- und Nebenkreise zu untersuchen, wird weiter eine Stromquelle auch in den Nebenkreis eingeschaltet (A_2 in Fig. 2). Dabei ist es empfehlenswert, W möglichst gross zu machen, während im

Hauptstromkreise der Ohmsche Widerstand möglichst klein gehalten werden muss.

Schliesslich zeigt noch Fig. 4 die Anwendung der geschilderten Anordnung als Verstärker in der drahtlosen Telegraphie. Im sekundären Stromkreise befindet sich eine Stromquelle A_2, die über einen Abzweigwiderstand liegt, so dass die abgezweigte Ohmsche Spannung gleich und entgegengesetzt (Pfeil 4) der Polarisationsspannung Z, Pfeil 3 ist. Bei Abwesenheit von elektrischen Wellen fliesst somit durch D so gut wie kein Strom.

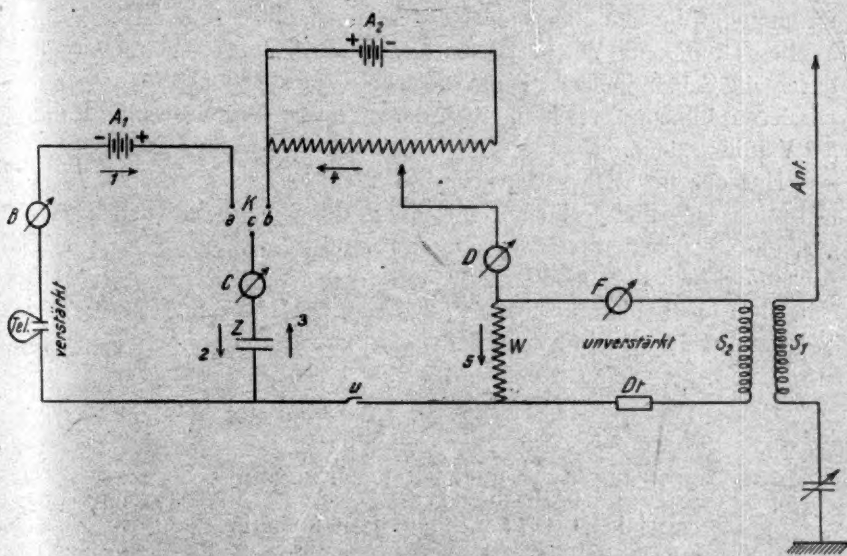


Fig. 4.

Empfängt nun die Antenne elektrische Wellen, so induziert die Spule S_1 eine Wechselspannung in S_2, die im Galvanometer F mit Hilfe des Detektors (Dt) einen schwachen Gleichstrom liefert. Dieser Gleichstrom verursacht in W eine Ohmsche Spannung (Pfeil 5), die bei entsprechender Schaltung von Dt die gleiche Richtung wie die Polarisationsspannung (Pfeil 3) hat. Dies bewirkt eine Entladung der Polarisationszelle, wodurch in B der verstärkte Strom erscheint.

Diese Anordnung lässt sich mit einer gleichen hintereinander koppeln, so dass wir zur zweiten Potenz der Übersetzungsgrösse gelangen usw.

Besonders interessante Anwendungen würden sich erwarten lassen, wenn wir imstande wären, einen Hochfrequenzkommutator synchron mit dem zu verstärkenden Wechselstrom gehen zu lassen.

Die Wirkung der Schlömilchzelle.

Durch den Umstand, dass die Stromverstärkung mittels zweier gleichzeitig geschlossener Stromkreise (wenn z. B. in der Fig. 2 *Kabc* ständig miteinander verbunden wären) nicht zu erhalten ist, wird man bewogen, die Detektorwirkung der Schlömilchzelle mit einer vorgeschalteten Stromquelle auf die geschilderte Anordnung zurückzuführen. Das gelingt auch.

Ein Kondensator verhindert es, dass der Gleichstrom der Gleichstromquelle die Induktionsspule, durch welche der von den elektrischen Wellen stammende Wechselstrom fliesst, passiert. Dagegen kann nicht durch die Schlömilchzelle der anodische Stromstoss des Wechselstroms passieren, infolge der hohen, entgegengerichteten Polarisationsspannung (= Ventilwirkung).

Nur der negative Stromstoss des Wechselstroms passiert die Polarisationszelle und verkleinert die durch die Gleichstromquelle hervorgerufene Polarisation (= Stromentnahme im Nebenkreis). Im nächsten Augenblick, wo der anodische Stromstoss des Wechselstroms auftreten soll, sind die beiden Stromkreise voneinander völlig unterbrochen, — und jetzt geht durch die entladene Polarisationszelle ein stärkerer Strom von der Gleichstromquelle aus.

Der neue Effekt und das Verdrängungsprinzip.

In der geschilderten Anordnung besitzt Platin nicht die Eigenschaften der unangreifbaren Elektrode, welche dieses Metall bei ununterbrochenem Gleichstrom hat.

Schon nach relativ kurzer Elektrolyse bei geschlossenem *U* und im Gange befindlichem Kommutator bedeckt sich die Elektrode mit einer gelblichen Schicht. Wird dieselbe (= *Pt*-Oxyde) entfernt, so erscheint der Platindraht dünner.

In der geschilderten Anordnung sowie bei Wechselstrom ist das Platin angreifbar als Elektrode, und wir erkennen, dass der geschilderte Stromverstärkungseffekt mit der Angreifbarkeit der *Pt*-Elektrode, d. h. mit ihrer Aktivierung während der Stromentnahme im sekundären Kreise in Beziehung steht. — Beiläufig sei bemerkt, dass qualitativ derselbe Verstärkungseffekt sich bei mehreren passiven Metallen nachweisen lässt; nur muss immer die passende Anordnung dazu gefunden werden. —

In der Fig. 5 sind auf der Abszisse die den verschiedenen Polarisationspotentialen entsprechenden O-Konzentrationen der Pt-Anode (x), und auf der Ordinate die Geschwindigkeiten, mit denen der elektrolytisch gebildete Sauerstoff auf chemischen Wegen von der Elektrode verschwindet (= Kompensationsvorgänge); in diesem Koordinatensystem gibt die gestrichelte Kurve $v_1 = f(x)$ die Geschwindigkeit an, mit welcher der Sauerstoff sich chemisch mit dem Platin zu Platinoxyden vereinigt, in Abhängigkeit von seiner Konzentration an, die gestrichelte Kurve $v_2 = \varphi(x)$ die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff in das inaktive Molekül O_2 sich verwandelt, z. B. gemäss der Beziehung:

$$2O \rightarrow O_2.$$

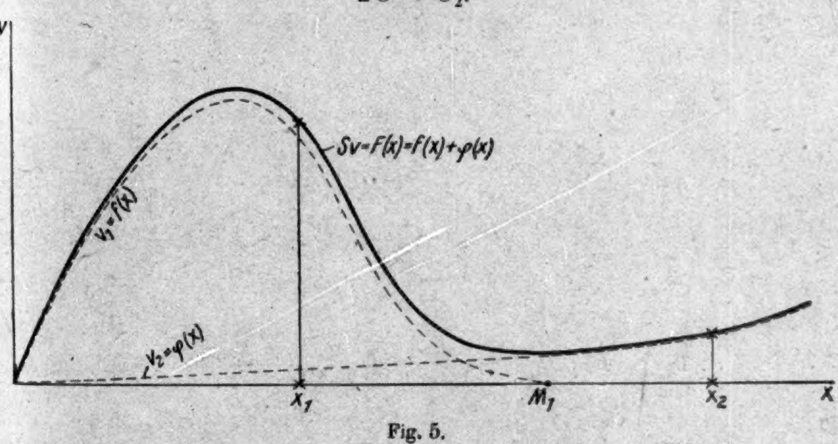


Fig. 5.

Schliesslich stellt die ausgezogene Kurve $Sv = F(x)$ die Summe aller Kompensationsvorgänge in Abhängigkeit von der O-Konzentration, dar, wenn man von etwaiger Ozonbildung, Einfluss des Verbleibens des Ballastes O_2 in der Elektrode absieht; in unserem Falle ist also

$$Sv = v_1 + v_2.$$

Der Verlauf der Kurve $Sv = F(x)$ ist kein nur aus theoretischen Erwägungen erschlossenes Phantasiebild: die v_1-Kurve ist für alle passiven Vorgänge typisch[1], sie konnte bei der Auflösung von Nickel in einem Gemisch von $H_2SO_4 + CrO_3$ sogar für stationäre Auflösungsgeschwindigkeiten realisiert werden[2]). Speziell für die anodische Po-

[1]) Reichinstein, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Gebr. Leemann, Zürich 1916.

[2]) Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 21, 360 (1915).

larisation der *Pt*-Elektrode kann sie qualitativ aus der oszillographischen Aufnahme der Zeit-Spannungs-Kurve erschlossen werden[1]).

Aus diesem Kurvenbild lässt sich aber sofort ersehen, dass, wenn wir durch Stromentnahme die Polarisation und somit die *O*-Konzentration verkleinern, indem dieselbe z. B. von x_2 auf x_1 gebracht wird, so steigt die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff von der Elektrode verschwindet, und mithin also auch die Stromstärke.

(Es ist daran zu erinnern, dass im stationären Zustand der Elektrolyse die Summe der Geschwindigkeiten der Kompensationsvorgänge, welche den elektrolytisch primär gebildeten Sauerstoff von der Elektrode entfernen, der Stromstärke direkt proportional ist.)

Ganz allgemein werden wir dort die scheinbar im Widerspruch mit der chemischen Kinetik befindliche Tatsache, dass die Verkleinerung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers zur Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit führt, erwarten können, wo Passivitätsvorgänge vorliegen. Und weil derartige Erscheinungen sich aus dem Verdrängungsprinzip[2]) voraussagen lassen, so erkennen wir in der geschilderten Erscheinung einen Verdrängungseffekt.

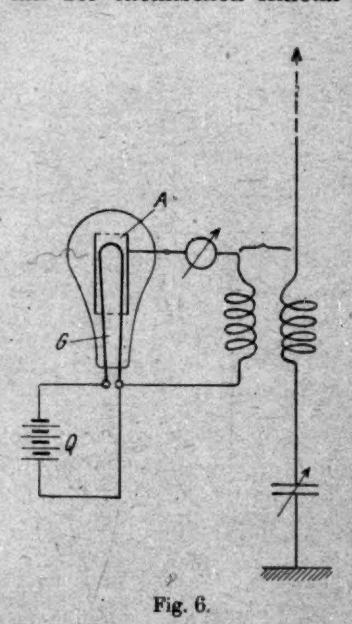


Fig. 6.

Die Prognose.

Aber auch umgekehrt: Dort, wo wir bei Stromentnahme auf Erhöhung von Stromstärke stossen, können wir analog dem oben entwickelten auf die Vergrösserung der Umsatzgeschwindigkeit mit der Verkleinerung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers schliessen, allgemein auf einen Polarisationsverlauf vom Charakter der Passivitätsvorgänge.

Wie stehts mit den Verstärkungsvorgängen in der Hochvakuumröhre? Kann diese Art von Stromverstärkung allein durch den Raumladungseffekt beschrieben werden?

Beim Studium der geschichtlichen Entwicklung der Hochvakuumröhre fällt es auf, dass dieselbe ursprünglich nicht nur ohne Steuer-

[1]) **Reichinstein**, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 672 u. a. (1913).
[2]) **Reichinstein**, loc. cit.

elektrode (zuerst Drahtnetz zwischen Glühlampe und Anode, welche auf ein mittleres Potential zwischen der Glühlampe und der Anode aufgeladen war), sondern auch ohne Vorschaltung einer Gleichstromquelle benutzt wurde[1]).

In Fig. 6, die ohne weiteres verständlich ist, bedeutet G die von der Batterie Q geheizte Glühlampe, und A einen darüber befindlichen Kohle- oder Aluminiumzylinder. Es handelt sich hier somit um eine reine Ventilwirkung. Erst Brandes[2]) hat konstatiert, dass eine Vorschaltung einer Gleichstromquelle (z. B. zwischen der Induktionsspule und der Glühlampe) den Detektoreffekt vergrössert.

Handelt es sich bei einer solchen Vorschaltung um eine vollkommenere Ventilwirkung? Keineswegs! Man beachte, dass beim Anlegen einer Spannung von der Grössenordnung eines Volts, deren positive Stromrichtung von der Glühlampe zum Metallzylinder geht, die Stromstärke verschwindend klein ist im Vergleich mit der Stromstärke, die ceteris paribus durch entgegengesetztes Anlegen einer Spannung erzielt wird! Die Ventilwirkung der Anordnung in der Fig. 6 muss also bereits vollkommen sein. Daraus folgt, dass der vergrösserte Detektoreffekt, welcher bei Vorschaltung einer Gleichstromquelle zwischen der Induktionsspule und der Glühlampe erzielt wird, eine grössere Stromzunahme, als der arithmetische Mittelwert der negativen Stromkomponente des schwachen Wechselstroms darstellt, d. h. dass der vergrösserte Detektoreffekt als ein Verstärkungseffekt aufzufassen ist.

Zunächst wirkt diese Erkenntnis auf uns sehr befremdend: es fehlt nämlich in der geschilderten Anordnung (Fig. 6) die dritte Elektrode (= die Steuerelektrode eines modernen Hochvakuumverstärkers), welche nach dem verbreiteten Gesichtspunkt des Raumladungseffekts die Elektronenbewegung beschleunigen soll.

Andererseits muss aber betont werden, dass die drei Grundgleichungen, mit Hilfe deren man die Vorgänge in einem Hochvakuumverstärker zu beschreiben sucht (nämlich die Richardsonsche Beziehung zwischen dem Sättigungsstrom und der Temperatur des Glühfadens, weiter die Langmuirsche Analyse des Kurventeiles, in welchem die Stromstärke von der Kathodentemperatur unabhängig ist, aber von Grösse, Stellung und Potential der Anode abhängt, welche ihn zu der Beziehung des Raumladungseffekts führte, und schliesslich die Anlauf-

[1]) J. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 4. Aufl. 1916, S. 338.
[2]) Elektrotechn. Zeitschr. 1906, S. 1015.

stromgleichung[1]), dass diese drei Beziehungen gemäss ihren Ableitungen nur für einen Stromkreis gelten; ihre Anwendung auf die Vorgänge in der Hochvakuumröhre, wenn auch diese Anwendung von potentialtheoretischer Seite keine Widersprüche trifft[2]), führte noch keineswegs zur quantitativen Beschreibung der Stromverstärkung.

Man beachte, dass die Einführung einer dritten Elektrode (= Steuerelektrode) einen neuen Elektronenerzeuger ins Spiel wirft. Deswegen darf diese dritte Elektrode nicht als indifferenter Gegenstand, welcher nur imstande ist, den Transport der bereits vorhandenen Elektronen zu beschleunigen oder zu hemmen, angesehen werden! Der neue Elektronenerzeuger wirft ins Spiel neue Trägheit (s. unten) mit, und wir sehen uns durch ein neues Problem beunruhigt: Von welcher Wirkung auf den neuen Elektronenerzeuger ist das Auffallen derjenigen Elektronen, welche durch den Gitterstrom getragen werden?

Andererseits muss folgendes berücksichtigt werden.

Bei der Beschreibung der Vorgänge im Hochvakuumverstärker vom Standpunkte des Raumladungseffekts handelt es sich um eine verzögernde oder eine beschleunigende Wirkung der Zwischenelektrode (= Steuerelektrode) auf die Elektronenbewegung in Abhängigkeit von Richtung und Grösse des Potentials zwischen der Steuerelektrode und Glühlampe. Dementsprechend werden hier die experimentellen Ergebnisse so fixiert, dass der Anodenstrom als Funktion des Gitterpotentials (d. h. des Potentials der Zwischenelektrode gegenüber der Glühlampe) dargestellt wird, und der Beziehung zwischen Anodenstrom und Gitterstrom wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Dagegen findet die letztere Beziehung Berücksichtigung und dementsprechend wird das ganze Problem von einem ganz anderen Gesichtspunkt behandelt auf dem Gebiete der modernen Röntgenröhrentechnik.

Auch hier handelt es sich (z. B. bei der Lilienfeld-Röhre) um eine Zwischenelektrode (= Lochkathode), die sich zwischen der Glühlampe und der Anode befindet. Eine charakteristische Eigenschaft des Anodenstromes beschreibt Lilienfeld[3]) folgendermassen:

„Denkt man sich die Entladung zwischen der Glühlampe (G) und

---

[1]) Siehe Zusammenstellung bei Barkhausen, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **14**, Heft 1 (1919); Rukop, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **14**, Heft 2 (1919).

[2]) v. Laue, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **14**, Heft 3 (1919).

[3]) Loc. cit. S. 118; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, Heft 2; Ann. d. Physik **61**, 221 (1920).

Lochkathode (K) von einer besonderen Stromquelle — dem niedrig gespannten Zündtransformator — aus besorgt, diejenige zwischen K und A (= Anode) aber von einer zweiten besonderen Stromquelle, dem eigentlichen Hochspannungs-Röntgentransformator, so beobachtet man eine Unabhängigkeit des Röntgenstromes von der Spannung zwischen K und A, und zwar eine Unabhängigkeit in dem Sinne, dass, wenn der Zündstrom zwischen G und K konstant gehalten wird, die Spannung zwischen K und A in weiten Grenzen — z. B. zwischen 30 KV und 100 KV — geändert werden kann, ohne dass die Stromstärke der zwischen K und A stattfindenden Entladung sich merklich ändert.

Es ist also bei konstantem Zündstrom der Röntgenstrom konstant und unabhängig von der Röntgenspannung.“

Man fühlt hier eine gewisse Analogie mit den von mir oben beschriebenen rein elektrochemischen Versuchen, bei welchen auch, eine Konstanz des sekundären Stromes vorausgesetzt, der primäre Strom in gewissen Grenzen von der Primärspannung unabhängig ist.

Weiter fühlen wir uns noch mehr in Kontakt mit den Vorgängen in der Hochvakuum-Röntgenröhre. In der gleichen Arbeit von Lilienfeld[1]) lesen wir: „Für die Beurteilung der Arbeitsweise und Ökonomie der Röhre ist es von Wichtigkeit, die Beziehung des Zündstromes zwischen Glühlampe G und Lochkathode K zu dem Röntgenstrome zwischen Lochkathode K und Antikathode A zu kennen. Das lässt sich auch dahin deuten, dass man nach der Beziehung zwischen der Anzahl der von der Glühlampe ausgesandten und der Anzahl der in der Bohrung ausgelösten Elektronen fragt. Die Erfahrung zeigt, dass diese Beziehung nicht nur von den geometrischen Abmessungen an der Bohrung, sondern auch vom Material und von der Beschaffenheit der Bohrungswände abhängt. Es kann der Zündstrom je nach dem besonderen vorliegenden Röhrenmodell und je nach der Stromstärke kleiner oder grösser als der Röntgenstrom oder auch ihm gleich sein“[2]).

---

[1]) Loc. cit. S. 132.

[2]) Wie man sieht, konnte Lilienfeld aus seinen Versuchen über die Hochvakuum-Röntgenröhre einen Schritt weiter gelangen, als die Forscher auf dem Gebiete der Hochvakuumverstärker. Diese beiden verwandten Gebiete scheinen überhaupt so gut wie ohne Einfluss aufeinander gewesen zu sein. So spricht z. B. andererseits Lilienfeld (loc. cit. S. 114) noch im Jahre 1920 von der elektrostatischen Abschirmung des Glühdrahtes gegen das Antikathodenfeld durch die Lochkathode im Sinne eines Faradayschen Käfigs, während auf dem Gebiete der Hochvakuumverstärker schon lange bereits erkannt wurde (siehe z. B. E. Rüchardt, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 15, Heft 1 [1920]), dass auch dann diese „Abschirmung“ auftritt, wenn die Steuerelektrode — nunmehr

In der Beziehung zwischen der Anzahl der von der Glühlampe ausgesandten und der Anzahl der in der Bohrung ausgelösten Elektronen liegt der Schwerpunkt des Problems der Stromverstärkung in Hochvakuumröhren.

Hier aber muss die Behandlung dieses Gebietes unterbrochen werden, und einiges über den **Mechanismus der Ausbildung einer EMK zwischen Metallen und wässerigen Lösungen ihrer Ionen gesagt werden.**

Der Mechanismus der Ausbildung eines Gleichgewichtspotentials ist eng mit dem Mechanismus der sich bei Stromdurchgang abspielenden Vorgänge verknüpft.

Alle Vorgänge, welche sich zwischen festen Stoffen einerseits und flüssigen oder gasförmigen andererseits abspielen, bzw. welche sich unter der Vermittlung von festen Stoffen in flüssigen oder gasförmigen Stoffen abspielen, z. B. die Beeinflussung der Vorgänge in Gasen durch die Gefässwände, weiter z. B. die Beeinflussung der Umsätze in Lösungen durch kolloidale Metalle usw., lassen sich quantitativ beschreiben, wenn man alle Geschehnisse in den **Raum** versetzt, welcher an der Phasengrenze durch die Adsorption der Bestandteile der flüssigen oder gasförmigen Phase durch den festen Stoff gegeben ist. Dieser Raum, Adsorptionsvolumen oder Elektrodenvolumen genannt, wird somit als ein Lösungsmittel betrachtet, welches zwischen zwei anderen Lösungsmitteln — dem festen Stoff einerseits und der flüssigen bzw. gasförmigen Phase andererseits, eingeklemmt ist.

Die hundertjährige Erfahrung auf dem Gebiete der hier in Betracht kommenden Erscheinungen verlangt nun, dass man diesem Adsorptionsvolumen bestimmte Eigenschaften zuschreibt, welche es von anderen Lösungsmitteln unterscheiden.

Speziell was metallische feste Stoffe betrifft, so hat die Erfahrung auf dem Gebiete der galvanischen Polarisation ergeben, dass die Einstellung des Gleichgewichts

$$M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta,$$

wo M eine Metallmolekel, $M^{\cdot}$ sein positives Ion und Θ das Elektron bedeuten, einen langsamen, d. h. mit chemischer Trägheit behafteten Vorgang darstellen.

---

nicht in Form eines Drahtnetzes, sondern als einfache Metallplatte — nicht zwischen der Glühlampe und der Anode, sondern hinter der Glühlampe aufgestellt wird. Die Begriffe: „Durchgriff", „Durchgriffskonstante" usw. sind dabei nur rein formell beibehalten worden.

[1]) Abhandl. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 3 (1910).

Diese Erkenntnis, welche wohl kaum nach der Elektronentheorie der Metalle für das Innere des Metalls zutreffen würde — die ungeordnete gaskinetische Geschwindigkeit eines Elektrons ist ja bei gleicher Temperatur 60 mal grösser, als diejenige einer Wasserstoffmolekel — hatte ihren letzten Baustein in der wichtigen Entdeckung von Le Blanc[1]) mit seinen damaligen (1907—1909) Assistenten (Reichinstein, Meinecke und Davies), dass die umkehrbaren Elektroden vom Typus Cu-$CuSO_4$-Lösung bei Stromdurchgang chemische Polarisation aufweisen, d. h. solche galvanische Polarisation, welche sich nicht auf langsame Diffusion der bei Elektrolyse entstandenen Produkte zurückführen lässt. Diese Eigenschaft des Adsorptionsvolumens wollen wir der Kürze halber als Trägheitssatz des Adsorptionsvolumens bezeichnen.

Um der Notwendigkeit, die chemische Trägheit in der elektronischen Reaktion

$$M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta$$

an sich erblicken zu müssen, aus dem Wege zu gehen — das widerspricht ja unserem chemischen Gefühl — sucht man den Trägheitssatz so zu verstehen, dass die Trägheit nicht einer elektronischen, sondern einer mit ihr verknüpften rein chemischen Reaktion zukäme, während die elektronische Reaktion selbst chemisch trägheitslos sei.

Es bieten sich hier nur zwei Möglichkeiten:

I. Theorie der bevorzugten Systeme.

Dieselbe spricht überhaupt den Metallmolekülen im Adsorptionsvolumen die Fähigkeit ab, elektronisch zu dissoziieren, erteilt dagegen diese Fähigkeit ausschliesslich den Bestandteilen des Lösungsmittels. Im Falle z. B. einer wässerigen Lösung, werden die $H^{\cdot}$- und OH', bzw. O''-Ionen vom Metall adsorbiert und dissoziieren im Adsorptionsvolumen elektronisch trägheitslos:

$$O'' \rightleftarrows O + 2\Theta$$

$$H^{\cdot} + \Theta \rightleftarrows H.$$

Mit den Produkten der elektronischen Reaktionen stehen nun die Metallmoleküle im Gleichgewichte z. B.:

$$2M + O \rightleftarrows 2M^{\cdot} + O''.$$

Je elektropositiver das Metall ist, desto stärker setzt es ceteris paribus im Gleichgewichtszustande, welcher nur mit chemischer Trägheit erreicht werden kann, die O-Konzentration des Adsorptionsvolu-

mens herunter. Eine andere Modifikation der Theorie der bevorzugten Systeme würde sich ergeben, wenn man die elektronische Dissoziation nur den Anionen zuschreiben würde.

II. Theorie der nichtbevorzugten Systeme.

Dieselbe nimmt an, dass die einatomigen Moleküle aller Stoffe, die sich im Adsorptionsvolumen befinden, elektronisch trägheitslos dissoziieren, dagegen ihre Gleichgewichtseinstellung mit einer grösseren Molekel mit chemischer Trägheit verknüpft ist. Wird z. B. ein Metall an der Anode aufgelöst, so vollzieht sich trägheitslos der Vorgang

$$M \longrightarrow M^{\cdot} + \Theta,$$

dabei verarmen aber im Adsorptionsvolumen die M-Moleküle, weil ihre Nachbildung gemäss dem Kompensationsvorgang $Mn \longrightarrow nM$ langsam erfolgt. Diese Theorie geht somit von dem Postulat aus, dass qualitativ bei Stromtransport kein einziges elektronisches System einem anderen bevorzugt wird, kommt aber in ihrer Entwicklung zur quantitativen Bevorzugung derjenigen Systeme, deren Kompensationsvorgänge die grösste Geschwindigkeit besitzen. Es lässt sich nämlich eine Regel entwickeln, nach welcher der Beteiligungsgrad eines Systems beim Stromtransport durch die relative Geschwindigkeit ihrer Kompensationsvorgänge gegeben ist[1]).

Bei dem heutigen Stande des Problems des Trägheitssatzes kann noch nicht entschieden werden, welche aus diesen beiden Theorien den Erfahrungstatsachen besser genügt. Beide Wege führen so gut wie zu identischer Beschreibung der galvanischen Polarisation, Passivität usw.

Es muss noch erwähnt werden, dass alle von verschiedenen Forschern entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Ausbildung von galvanischer Polarisation an umkehrbaren Elektroden Spezialfälle dieser beiden Theorien darstellen, falls sie nicht im Widerspruch mit der Erfahrung stehen. So stellt z. B. die Auffassung von Haber und Zawadzki[2]) über die primäre Entladung an der Anode des Anions von Silbersulfat, bei Elektrolyse von festem Silbersulfat bei tiefer Temperatur zwischen Silberelektroden, einen Spezialfall der Theorie der bevorzugten Systeme dar, dagegen bildet die Theorie der Allotropie von A. Smits einen Spezialfall der Theorie der nichtbevor-

---

[1]) Reichinstein, Elektrolyse vom Standpunkte der Theorie der nichtbevorzugten Systeme, Kiew 1918.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 228 (1911); A. Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 743 (1914); **90**, 723 (1915); **92**, 1 (1916).

zugten Systeme. Weiter hat sich nun merkwürdigerweise ergeben, dass zur Beschreibung der Fälle von ganz hoher Polarisation nämlich derjenigen der Passivität der Metalle der Trägheitssatz nicht ausreicht, wenn er auch die dazu notwendige Bedingung darstellt. Alle Passivitätserscheinungen liessen sich zurückführen

1. auf das Sinken einer Reaktionsgeschwindigkeit an der fest-flüssigen, bzw. gasförmigen Grenze bei wachsender Konzentration eines Reaktionsteilnehmers, was im Widerspruch mit der chemischen Kinetik zu stehen schien,
2. auf das Sinken einer Reaktionsgeschwindigkeit durch Steigerung der Konzentration eines indifferenten Stoffes in der flüssigen bzw. gasförmigen Phase.

Diese beiden Gruppen von Erfahrungstatsachen können nicht aus dem Trägheitssatz allein gefolgert werden. Sie führten zur Erkenntnis einer zweiten Eigenschaft des Adsorptionsvolumens, nämlich zum Verdrängungsprinzip.

Wie stellt sich nun der Mechanismus der Ausbildung eines Gleichgewichtspotentials vom Standpunkte der Theorie der bevorzugten Systeme heraus?

Wir wollen die Vorgänge betrachten, welche sich beim Eintauchen einer chemisch reinen Zinkelektrode in eine verdünnte wässerige Zinksulfatlösung im Adsorptionsvolumen der Zinkelektrode abspielen. Die Konzentration der Zinkionen in der wässerigen Lösung soll dabei den konstanten Wert p haben.

Alle Bestandteile der wässerigen Phase adsorbieren sich im Adsorptionsvolumen der Zinkelektrode und es findet dort statt:

$$1.\quad O'' \rightleftarrows O + 2\Theta$$

$$2.\quad Zn + O \rightleftarrows ZnO \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + O''.$$

Zieht man die Bilanz dieser zwei Vorgänge, so bekommt man dieselbe Beziehung, welche sich direkt aus der Theorie der nicht bevorzugten Systeme ergeben würde, nämlich

$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\Theta.$$

(Solange wir es mit dem Gleichgewichtszustand zu tun haben, ist es vollständig gleich, auf welchem Wege wir zu ihm gelangten.)

Das Adsorptionsvolumen spielt nun die Rolle eines Lösungsmittels, welches zwischen zwei anderen, dem Innern des festen Stoffes einerseits und der wässerigen Lösung andererseits, eingeklemmt ist.

Alle Bestandteile des Adsorptionsvolumens suchen sich somit zwischen diesen drei Lösungsmitteln zu verteilen. Mithin werden die

gebildeten $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen bestrebt sein, zum Teil in die wässerige Phase überzugehen. Bei diesem Übergang ladet sich aber die äussere Seite des Adsorptionsvolumens positiv und die innere negativ, und bald verhindern die elektrischen Kräfte den weiteren Übertritt der $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen: die elektrischen Kräfte halten den osmotischen Kräften Gleichgewicht.

Nur wenn die negative Beladung der elektrischen Doppelschicht beim Stromdurchgang entladen wird, können die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen weiter wandern.

Es handelt sich somit beim Stromdurchgang um freiverlaufende Vorgänge, die in eine Bilanzbeziehung

$$Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\Theta$$

zusammengefasst werden können, und die freie Energie dieses Vorganges liefert uns die EMK der Elektrode gegenüber der wässerigen Lösung.

Es soll nun dem konstanten Wert der Zinkionenkonzentration in der flüssigen Phase (p) ein Verteilungswert (x_2) im Adsorptionsvolumen entsprechen, welcher bedeutend kleiner als die Gleichgewichtskonzentration der Zinkionen (x_1) sei, die im Adsorptionsvolumen als Resultat der elektronischen Dissoziation vorhanden ist.

Führt man unter diesen Umständen einen reversiblen Kreisprozess und verzichtet man dabei auf die Energieänderungen bei der Verteilung der $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen zwischen dem Adsorptionsvolumen und der wässerigen Lösung (im Vergleich zur Energieänderung der Ausdehnung von x_1 auf x_2), berücksichtigt man weiter, dass man lediglich auf die Beziehungen in der wässerigen Phase (und nicht im Adsorptionsvolumen) die thermodynamischen Gesetzmässigkeiten anwenden darf, so gelangt man zu der Beziehung

$$A = RT \ln \frac{Z}{p}, \tag{1}$$

wo A die maximale Arbeit des freiverlaufenden Vorganges, Z eine gedachte Konzentration der Zinkionen in der wässerigen Lösung, welche mit der Gleichgewichtskonzentration (x_1) des Adsorptionsvolumens im Verteilungsgleichgewicht stehen würde, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Zusammengefasst: Es handelt sich um die maximale Arbeit eines freiverlaufenden chemischen Vorganges, der sich abspielen würde, falls wir in einer Phase zusammenbringen würden: Zinkmoleküle von einer unveränderlichen Konzentration einerseits, und andererseits negative Elektronen von einer unveränderlichen

Konzentration und Zinkionen von einer kleineren Konzentration, als ihre Konzentration im Gleichgewichtszustande.

Es handelt sich noch lediglich um die Bestimmung der Funktion

$$Z = f(x_1).$$

Wir können auch direkt die van 't Hoffsche Beziehung der maximalen Arbeit eines freiverlaufenden Vorgangs auf unseren Fall anwenden. Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonzentrationen des Vorganges

$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\Theta$$

im Adsorptionsvolumen

$$u \qquad x_1 \qquad w$$

und die ihnen entsprechenden Verteilungskonzentrationen in der flüssigen Phase:

$$f_1(u) \qquad f_2(x_1) \qquad f_3(w),$$

so liefert das Massenwirkungsgesetz

$$K_1 = \frac{f_2(x_1)\cdot(f_3(w))^2}{f_1(u)},$$

wo K_1 die Massenwirkungsgesetzkonstante darstellt.

Es folgt nach van 't Hoff:

$$A = RT\left(\ln K_1 + \ln \frac{f_1(u)}{p\cdot(f_3(w))^2}\right) \tag{2}$$

oder

$$A = RT \ln \frac{f_2(x_1)}{p}. \tag{3}$$

Nach dem Verdrängungsprinzip gilt weiter in erster Annäherung

$$\frac{\partial x_1}{\partial Z} = \gamma(a - x_1), \tag{4}$$

wo a die Verdrängungskonstante und γ die Verteilungskonstante bei der Bedingung, dass in der wässerigen Lösung sich keine veränderliche Konzentration irgendeines anderen Stoffes befindet (sonst würde γ sich auch mit der Änderung dieser Konzentration ändern).

Wir erhalten schliesslich:

$$A = RT \ln \frac{Z}{p} = RT \ln \frac{\left(\ln \frac{a}{a - x_1}\right)}{\gamma p}. \tag{5}$$

Die von Nernst als die elektrolytische Lösungstension (P) bezeichnete Grösse ist somit durch die Beziehung gegeben:

$$P = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{a}{a - x_1},$$

ihre physikalische Bedeutung lässt sich folgendermassen definieren: Die elektrolytische Lösungstension stellt eine Funktion der Gleichgewichtskonzentration der Metallionen im elektronischen Vorgange des Adsorptionsvolumens sowie eine Funktion der Verteilungskonstante dar.

Um zu der Klarheit dieser Definition beizutragen, muss betont werden, dass diese Metallionenkonzentration an folgende Bedingungen geknüpft ist:

1. Spielen sich im Adsorptionsvolumen Vorgänge im Sinne der Theorie der bevorzugten Systeme ab, so muss auch in der rein chemischen Reaktion Gleichgewicht herrschen.
2. Unabhängig davon, um welche Reaktionsschemata es sich handelt, muss die Konzentration der einatomigen Metallmoleküle sich im Gleichgewicht mit dem Innern des Metalls befinden.

Man ersieht aus diesen Beziehungen den Zusammenhang zwischen dem elektropositiven Charakter eines Metalls (d. h. dem Wert der Potentialdifferenz: Elektrode-Elektrolyt) einerseits, und der Reaktionsfähigkeit eines Metalls mit Oxydationsmitteln, mit anderen Worten den Zusammenhang zwischen der Stellung eines Metalls in der Voltaschen Spannungsreihe und der Feststellung von Ritter, dass es sich dabei um dieselbe Reihenfolge handelt, welche die Metalle durch ihre gegenseitige Fällung aus ihren Salzlösungen charakterisiert.

Die Gleichgewichtskonzentration der Metallionen im Adsorptionsvolumen (x_1) ist nämlich einerseits ein Mass für die Höhe der Potentialdifferenz Elektrode-Elektrolyt, andererseits ist x_1 desto grösser, je weitgehender das Metall mit Sauerstoff reagiert, was sich aus der Ableitung der oben gegebenen Beziehungen nach dem Schema der bevorzugten Systeme ergibt:

$$O'' \rightleftarrows O + 2\Theta$$
$$2M + O \rightleftarrows 2M^{\cdot} + O''.$$

Man sieht, dass der Wert x_1 ceteris paribus desto grösser ist, je weitgehender das Metall mit Sauerstoff reagiert.

Es soll nun die Ausbildung des Volta-Effekts an einer Zinkelektrode, die sich im Vakuum befindet, vom Standpunkte der Theorie der bevorzugten Systeme diskutiert werden.

Eine Spur Wasserdampf verschafft dem Adsorptionsvolumen $H^{\cdot}$- und O''-Ionen, und es spielen sich dort folgende Vorgänge ab:

1. $O'' \rightleftarrows O + 2\Theta$
2. $Zn + O \rightleftarrows ZnO \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + O''$.

Auch jetzt können wir annehmen, dass die entstandenen $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen sich zwischen dem Adsorptionsvolumen und dem Gasraume nach dem Mass ihrer Löslichkeit in letzteren zu verteilen suchen, was zu einer elektrostatischen Doppelschicht führen wird. Man darf aber im vorliegenden Falle die Löslichkeit der negativen Elektronen im Vakuum nicht vernachlässigen, und weil wir dieselben als einwertige chemische Elemente betrachten, müssen wir ihnen die Eigenschaft, sich osmotisch zwischen zwei Lösungsmitteln zu verteilen, zuschreiben.

Gemäss dem Vorgange, der sich bei Stromdurchgang in der negativen Richtung: Elektrode-Vakuum abspielt, nämlich Aussendung von negativen Elektronen, kann man (nach oben dargelegten) auch für die Ausbildung einer EMK an der Grenze Elektrode-Vakuum in Abwesenheit einer fremden Spannung diejenigen Vorgänge verantwortlich machen, die mit der Entstehung von negativen Elektronen und ihrer Verteilung zwischen Elektrode und Vakuum verknüpft sind.

Der Übergang der negativen Elektronen aus dem Adsorptionsvolumen ins Vakuum scheidet die Elektrizitäten, wodurch bald diesem Übergang ein Ende gemacht wird, nämlich wenn die osmotischen Kräfte den elektrischen, welche die Elektronen im Adsorptionsvolumen zurückzuhalten bestrebt sind, gleich geworden sind. Die äussere Seite der durch die Scheidung der Elektrizitäten entstandenen elektrostatischen Doppelschicht ist somit negativ, und die innere positiv geladen.

Bei Stromdurchgang, welcher mit Hilfe einer fremden Stromquelle in der negativen Richtung: Elektrode-Vakuum bewirkt wird, werden sich im Adsorptionsvolumen folgende Vorgänge abspielen:

1. Die kommenden Elektronen werden die positive Beladung der Doppelschicht entladen, wodurch die auf der äusseren Seite der Doppelschicht befindlichen negativen Elektronen weiter wandern können, was aber verursachen wird:
2. Einen freiverlaufenden Vorgang

$$Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\Theta.$$

Die aus diesem Vorgang herrührenden Elektronen werden sich weiter zwischen dem Adsorptionsvolumen und Gasraum zu verteilen suchen usw.

Bezeichnen wir die Verteilungskonstante der Elektronen zwischen Adsorptionsvolumen und Vakuum mit γ_1, weiter die Konzentration der Elektronen im Vakuum mit ψ, so bekommt man analog Gleichung (1)

$$A = RT \ln \frac{f_3(w)}{\psi}. \tag{6}$$

Solange die Erfahrung kein Bedenken gegen die Gültigkeit der Gasgesetze bei der Verteilung der Elektronen zwischen Adsorptionsvolumen und Vakuum hat, kann man von der Anwendung des Verdrängungsprinzips auf diesen Vorgang absehen und einfach setzen:

$$\frac{w}{f_3(w)} = \gamma_1. \tag{7}$$

Man kann sogar weiter gehen und annehmen, dass im Adsorptionsvolumen auf das Gleichgewicht

$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$$

die Gasgesetze und das Massenwirkungsgesetz anwendbar sind, und wir schreiben im einfachsten Falle, wo es sich um einwertige Metallionen handelt,

$$\frac{x_1 \cdot w}{u} = \frac{w^2}{u} = C, \tag{8}$$

wo C die Massenwirkungsgesetzkonstante darstellt; befindet sich aber im Vakuum ein indifferentes Gas vom geringen Partialdruck (ϑ), so kann seine Verteilungskonzentration im Adsorptionsvolumen $\varphi(\vartheta)$ nicht ohne Einfluss nach dem Verdrängungsprinzip auf die Konzentration der Zinkmoleküle sein, so dass, falls z. B. $\varphi(\vartheta)$ wächst mit wachsendem ϑ, so muss x_1 sinken.

Wir erhalten aus (6) und (7)

$$A = RT \ln \frac{w}{\gamma_1 \cdot \psi}, \tag{9}$$

was liefert

$$A = RT \ln \frac{\sqrt{u \cdot C}}{\gamma_1 \cdot \psi}. \tag{10}$$

Ist weiter im einfachsten Falle

$$u + \varphi(\vartheta) = a,$$

wo a die Verdrängungskonstante darstellt, so folgt aus (10):

$$A = RT \ln \frac{\sqrt{C(a - \varphi(\vartheta))}}{\gamma_1 \cdot \psi}. \tag{11}$$

Zu dieser Beziehung ist zu bemerken, dass sie die Potentialdifferenz Elektrode-Vakuum nur im stromlosen Zustande wiedergibt, dagegen bei Stromdurchgang Polarisationserscheinungen auftreten, welche durch langsame Einstellung des in Frage kommenden Gleichgewichts verursacht werden.

Was nun die experimentelle Prüfung der letzten Beziehung betrifft, so wird man in erster Linie nicht den Spannungseffekt, sondern

den aus der geschilderten Theorie sich ergebenden Stromeffekt mit den Ergebnissen der Erfahrung zu vergleichen suchen.

Dazu muss zuerst die Aufmerksamkeit auf einige Erfahrungstatsachen gelenkt werden.

Die Erfahrungstatsachen.

Solange man die Erscheinungen, welche sich bei Durchgang des elektrischen Stromes durch Gase abspielen, als Elektrolyse in dem Sinne behandeln wollte, dass die Kationen eines zusammengesetzten Gases an der Kathode und die Anionen an der Anode sich abscheiden sollten, kam man zu keinem Resultat. A. Perrot[1]) liess längere Funken durch Wasserdampf schlagen, welcher an der Anode und an der Kathode durch seitliche Ansatzröhren abströmen könnte, wodurch die Zersetzungsprodukte aus der Strombahn abgeführt wurden.

Perrot erhielt auf diese Weise an der Anode einen Überschuss von Sauerstoff, an der Kathode einen Überschuss von Wasserstoff.

J. J. Thomson[2]) konnte aber nur für längere Funken das Resultat von Perrot bestätigen, und im Gegensatz zu diesem Resultat konstatierte er bei seinen eigenen Versuchen bei kurzen Funken einen Überschuss von Sauerstoff an der Kathode und von Wasserstoff an der Anode.

Später konnte man nachweisen, dass es sich hier nicht um Elektrolyse, sondern um sekundäre Erscheinungen, nämlich um thermische Dissoziationsvorgänge handelt, indem bei diesen Versuchen die längeren Funken kurzdauernde Glimmströme darstellen, bei welchen die Kathode heisser als die Anode wird, während die kurzen Funken J. J. Thomsons kurzdauernde Lichtbögen waren, bei welchen die Anode heisser als die Kathode ist.

Auch an weiteren geistreichen Versuchen von J. J. Thomson, Baly und Garbasso und anderen Forschern, die von demselben Standpunkt der elektrolytischen Trennung der Zersetzungsprodukte angestellt waren, wurde schwerwiegende Kritik von Kayser, Stark[3]) u. a. geübt, indem die Erscheinungen nicht auf Elektrolyse, sondern auf sekundäre Erscheinungen zurückgeführt wurden.

Der erste Forscher, welcher die Sachlage auf richtige Basis stellte,

---

[1]) Ann. Chim. phys. **61**, 161 (1861).
[2]) Proc. Roy. Soc. **53**, 90 (1893); Phil. Trans. **201**, 502 (1903).
[3]) Die Elektrolyse in Gasen, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **1**, 274 (1904).

Solange die Erfahrung kein Bedenken gegen die Gültigkeit der Gasgesetze bei der Verteilung der Elektronen zwischen Adsorptionsvolumen und Vakuum hat, kann man von der Anwendung des Verdrängungsprinzips auf diesen Vorgang absehen und einfach setzen:

$$\frac{w}{f_3(w)} = \gamma_1. \tag{7}$$

Man kann sogar weiter gehen und annehmen, dass im Adsorptionsvolumen auf das Gleichgewicht

$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\Theta$$

die Gasgesetze und das Massenwirkungsgesetz anwendbar sind, und wir schreiben im einfachsten Falle, wo es sich um einwertige Metallionen handelt,

$$\frac{x_1 \cdot w}{u} = \frac{w^2}{u} = C, \tag{8}$$

wo C die Massenwirkungsgesetzkonstante darstellt; befindet sich aber im Vakuum ein indifferentes Gas vom geringen Partialdruck (ϑ), so kann seine Verteilungskonzentration im Adsorptionsvolumen $\varphi(\vartheta)$ nicht ohne Einfluss nach dem Verdrängungsprinzip auf die Konzentration der Zinkmoleküle sein, so dass, falls z. B. $\varphi(\vartheta)$ wächst mit wachsendem ϑ, so muss x_1 sinken.

Wir erhalten aus (6) und (7)

$$A = RT \ln \frac{w}{\gamma_1 \cdot \psi}, \tag{9}$$

was liefert

$$A = RT \ln \frac{\sqrt{u \cdot C}}{\gamma_1 \cdot \psi}. \tag{10}$$

Ist weiter im einfachsten Falle

$$u + \varphi(\vartheta) = a,$$

wo a die Verdrängungskonstante darstellt, so folgt aus (10):

$$A = RT \ln \frac{\sqrt{C(a - \varphi(\vartheta))}}{\gamma_1 \cdot \psi}. \tag{11}$$

Zu dieser Beziehung ist zu bemerken, dass sie die Potentialdifferenz Elektrode-Vakuum nur im stromlosen Zustande wiedergibt, dagegen bei Stromdurchgang Polarisationserscheinungen auftreten, welche durch langsame Einstellung des in Frage kommenden Gleichgewichts verursacht werden.

Was nun die experimentelle Prüfung der letzten Beziehung betrifft, so wird man in erster Linie nicht den Spannungseffekt, sondern

den aus der geschilderten Theorie sich ergebenden Stromeffekt mit den Ergebnissen der Erfahrung zu vergleichen suchen.

Dazu muss zuerst die Aufmerksamkeit auf einige Erfahrungstatsachen gelenkt werden.

Die Erfahrungstatsachen.

Solange man die Erscheinungen, welche sich bei Durchgang des elektrischen Stromes durch Gase abspielen, als Elektrolyse in dem Sinne behandeln wollte, dass die Kationen eines zusammengesetzten Gases an der Kathode und die Anionen an der Anode sich abscheiden sollten, kam man zu keinem Resultat. A. Perrot[1]) liess längere Funken durch Wasserdampf schlagen, welcher an der Anode und an der Kathode durch seitliche Ansatzröhren abströmen könnte, wodurch die Zersetzungsprodukte aus der Strombahn abgeführt wurden.

Perrot erhielt auf diese Weise an der Anode einen Überschuss von Sauerstoff, an der Kathode einen Überschuss von Wasserstoff.

J. J. Thomson[2]) konnte aber nur für längere Funken das Resultat von Perrot bestätigen, und im Gegensatz zu diesem Resultat konstatierte er bei seinen eigenen Versuchen bei kurzen Funken einen Überschuss von Sauerstoff an der Kathode und von Wasserstoff an der Anode.

Später konnte man nachweisen, dass es sich hier nicht um Elektrolyse, sondern um sekundäre Erscheinungen, nämlich um thermische Dissoziationsvorgänge handelt, indem bei diesen Versuchen die längeren Funken kurzdauernde Glimmströme darstellen, bei welchen die Kathode heisser als die Anode wird, während die kurzen Funken J. J. Thomsons kurzdauernde Lichtbögen waren, bei welchen die Anode heisser als die Kathode ist.

Auch an weiteren geistreichen Versuchen von J. J. Thomson, Baly und Garbasso und anderen Forschern, die von demselben Standpunkt der elektrolytischen Trennung der Zersetzungsprodukte angestellt waren, wurde schwerwiegende Kritik von Kayser, Stark[3]) u. a. geübt, indem die Erscheinungen nicht auf Elektrolyse, sondern auf sekundäre Erscheinungen zurückgeführt wurden.

Der erste Forscher, welcher die Sachlage auf richtige Basis stellte,

---

[1]) Ann. Chim. phys. **61**, 161 (1861).

[2]) Proc. Roy. Soc. **58**, 90 (1893); Phil. Trans. **201**, 502 (1903).

[3]) Die Elektrolyse in Gasen, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **1**, 274 (1904).

war meines Wissens Warburg[1]). Im Jahre 1887 hat dieser Forscher Versuche über den hohen Kathodenfall in verdünnten Gasen angestellt und dabei die Ansicht ausgesprochen, „dass der Ursprung des grossen Kathodengefälles oder der grossen Arbeit, welche an der Kathode geleistet wird, sei darin zu suchen, dass an ihrer Oberfläche entgegen der Kontakt- oder katalytischen Wirkung ihrer Substanz, eine Zersetzung vor sich gehe“[2]).

Speziell welche chemische Vorgänge die Erhöhung des Kathodengefälles im Sinne einer galvanischen Polarisation bewirken, gelang es Warburg nicht festzustellen.

W. Gaede[3]) hat im Jahre 1904 nachgewiesen, dass alle Erscheinungen, die sich an einer in flüssigen Elektrolyten tauchenden Elektrode abspielen, wie z. B. Polarisation, ihr zeitliches Abklingen, Depolarisation durch chemische Einwirkung, sich auch an der Berührungsfläche der Metalle mit der Luft und anderen Gasen abspielen können. Der Forscher spricht von der Polarisation des Volta-Effekts.

Sein Hauptversuch besteht darin, dass die Zinkscheibe, welche im Voltaschen Fundamentalversuch sich bei der Berührung mit der Kupferscheibe positiv aufladet, edler wird, d. h. ihre Stellung in der Voltaschen Spannungsreihe sich zur Seite der edleren Metalle verschiebt, wenn man sie zuvor als Elektrode bei stiller elektrischer Entladung benutzt. Dabei muss die Zinkscheibe mit dem positiven Pol einer Influenzmaschine und eine gegenüberstehende Platinspitze mit dem negativen Pol verbunden werden. Geht der Strom bei der stillen elektrischen Entladung in umgekehrter Richtung, so wird die Zinkscheibe unedler, was sich ergibt, wenn man nachher die Zinkscheibe zum Voltaschen Fundamentalversuch verwendet.

Im Jahre 1919 spricht Rumpf[4]) von der Polarisation in der Geisslerentladung.

Er hat in eine Geisslerröhre zwei Sonden so in eine Niveaufläche gebracht, dass sie keine Potentialdifferenz untereinander zeigen.

Wird nun durch diese Sonden ein Strom einer fremden Stromquelle durchgeschickt, so lässt sich nach der Unterbrechung dieses Stromes eine zuerst rasch und dann langsam abklingende Polarisation zwischen den Sonden feststellen.

---

[1]) Wied. Ann. **31**, 545 (1887); **40**, 1 (1890).

[2]) Zitiert aus Warburgs Arbeit des Jahres 1890 (loc. cit.).

[3]) Polarisation des Volta-Effekts, Ann. d. Physik **14**, 641 (1904); Lose, Verh. d. d. Physik. Ges. **17** (1915).

[4]) Ann. d. Physik [4] **59**, 1 (1919).

Der Zusammenhang zwischen Elektronenemission und chemischen Prozessen, welcher in neuester Zeit mehr und mehr aufgedeckt wird, lässt den bereits vergessenen Standpunkt von Warburg wieder auferstehen.

Haber und Just[1]) haben im Jahre 1909 festgestellt, dass „die Legierung von Kalium und Natrium, festes Natrium und das Amalgam des Lithiums im vollständigen Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur unter der Wirkung einer angelegten Spannung einen Schwarm negativ geladener Teilchen in dem Augenblick ihrer Reaktion mit einem chemisch stark wirksamen Gas entstehen lassen." Weiter (1910) haben diese Forscher festgestellt, dass „dieser unipolar negative Reaktionseffekt in den chemisch indifferenten Gasen Wasserstoff und Stickstoff nicht auftritt, während Wasserdampf, Chlorwasserstoff, Joddampf, Sauerstoff, Thionylchloriddampf und Phosgendampf, welche mit der Legierung lebhaft reagieren, ihn hervorbringen."

Haber und Just konnten weiter feststellen, dass „die Elektronen, welche durch den chemischen Vorgang in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden, im Falle der Einwirkung des Phosgendampfes auf die Kaliumnatriumlegierung eine deutlich von Null verschiedene Anfangsgeschwindigkeit besitzen, so dass sie von dem Orte der chemischen Reaktion freiwillig in das umgebende Vakuum ausstrahlen"[2]).

Unter dem Verlust von Elektronen nimmt die Reaktionsstelle im Falle einer Reaktion zwischen Phosgendampf und Kaliumnatriumlegierung eine freiwillige positive Ladung von rund 1 Volt an. Mit Phosgen und Cäsium wurde 1·6 Volt, mit Brom 1·0 Volt erzielt. Bei Jod war ein beschleunigendes Potential von —0·4 Volt zur Hervorbringung des Effektes nötig.

Haber und Just wollten diesen Reaktionseffekt dahin interpretieren, dass er in ungetrübter Weise der Voltaschen Spannungsreihe folgt.

Mit dem in Widerspruch steht aber der Befund von M. Basyrin[3]):

„Versuche im Vakuum mit verhältnismässig geringen Mengen reagierender Substanz führen bei Jod- und Bromdampf zu deutlich wahrnehmbaren Reaktionseffekten. Die Stärke des Effekts ist von der

---

[1]) Ann. d. Physik. **30**, 411 (1909); **36**, 308 (1911).

[2]) Zitiert aus der Arbeit von Haber und Just aus dem Jahre 1911 (loc. cit. S. 308 und 309).

[3]) Diplomarbeit unter Habers Leitung, Karlsruhe 1911/12, S. 32.

Konzentration des reagierenden Dampfes abhängig, sie nimmt mit steigender Konzentration anfangs zu, erreicht ein Maximum und nimmt bei zu hohen Konzentrationen wieder ab. Oberhalb einer bestimmten Konzentration kommt der Effekt vollkommen zum Verschwinden"[1]).

Von besonderem Interesse ist weiter der Zusammenhang der sich rein experimentell zwischen der Aussendung von Elektronen und Ionen von erhitzten festen Stoffen einerseits und rein chemischen Vorgängen andererseits ergibt. Wird ein Metall in einem verdünnten Gase erhitzt, so bekommt es die Fähigkeit, die ihm erteilte elektrische Ladung zu zerstreuen. Und zwar wird bei tieferen Temperaturen (bis 900°) nur positive Ladung zerstreut. Oberhalb 900° setzt auch die Zerstreuung negativer Elektrizität ein, die mit wachsender Temperatur bald die Zerstreuung der positiven Ladung bedeutend übertrifft.

Was diese Zerstreuung der negativen Elektrizität betrifft, so konnte man sich damit von rein physikalischen Gesichtspunkten schneller abfinden als mit der Tatsache der positiven Ionisation.

Die Untersuchungen von Richardson, J. J. Thomson, Wilson[2]) und anderen haben bald ergeben, dass es sich im Falle der negativen Ionisation um Elektronenemission handelt, und man wurde dieser Tatsache auch quantitativ gerecht, indem man diese Aussendung negativer Elektronen im Vakuum bei hoher Temperatur durch die Annahme einer Elektronendissoziation im Metall zu erklären vermochte.

Dagegen bereitete die positive Ionisation grössere Schwierigkeiten. Dieselbe ist nicht nur von der Natur und der Temperatur des Metalls, sondern auch von der Art und von dem Druck des umgebenden Gases abhängig. Am Anfang des Versuchs fällt die positive Ionisation schnell mit der Zeit ab. Das frische Metall weist, nachdem es erhitzt worden ist, in einigen Stunden ein mehrere hundertfaches Sinken des Effekts auf.

Aus der Messung des Verhältnisses der Ladung zur Masse dieser positiven Ionen konnte geschlossen werden, dass ihre Masse 20 bis 35 mal grösser ist, als diejenige eines Wasserstoffs, was die Ursache der positiven Ionisation in der Gasabsorption erblicken liess. Später wollte man auch die Verunreinigungen an leichteren Metallen für die positive Ionisation verantwortlich machen. Die Frage aber, warum die aus dem Metallinnern heraustretenden Moleküle ausschliesslich

[1]) Vgl. dazu meine Monographie S. 49.

[2]) Phil. Trans. **201**, 497 (1903); Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **1**, 300 (1904); Physik. Zeitschr. **14**, 793 (1913); Marx, Handb. d. Radiologie **4**, 445 (1917); Wilson, Proc. Roy. Soc. **72**, 272 (1903).

positiv geladen sind, glaubt Z. Klemensiewicz[1]) noch offen lassen zu müssen, solange die innere Struktur der Metalle noch nicht ganz aufgeklärt ist.

Was nun die negative Elektronenemission bei hohen Temperaturen betrifft, so überrascht hier zuerst die enorm hohe Abhängigkeit des Effekts von der Gasart und Gasdruck. So fand Wilson, dass beim Steigen des H_2-Druckes von 0·0006 mm *Hg* auf 0·014 mm *Hg* der Strom sich 11 mal vergrössert. Derselbe Forscher fand, dass man einen besonders kleinen Effekt bekommt, wenn derselbe in Luft ermittelt wird, nachdem die Platinelektrode durch Behandeln mit Salpetersäure gereinigt wird; dabei ist der Effekt 25000 mal kleiner als in einer H_2-Atmosphäre von 0·014 mm *Hg* Druck.

Wird nun der Wasserstoffdruck im Innern des Apparates durch Auspumpen plötzlich verkleinert, so fällt der Strom nicht sofort, sondern erreicht nur langsam seinen Endwert.

Diese Hysteresiserscheinungen, die Verkleinerung des Effektes in Sauerstoff, seine Vergrösserung in einer H_2-Atmosphäre erinnern lebhaft an die Erscheinungen der Passivität und galvanischen Polarisation, zumal im Anfang des Versuches im hohen Vakuum der Effekt langsam mit der Zeit fällt, aber nicht den geringen Wert erreicht, den man durch vorherige Behandlung der Platinelektrode mit HNO_3 erhält.

Dazu muss noch bemerkt werden, dass nach Richardson und Wilson die Stromzunahme mit steigendem H_2-Druck nicht auf Stossionisation zurückgeführt werden kann, und diese Forscher sprechen deshalb, dass „das Gas die Eigenschaft besitzt, die Arbeit erheblich zu vermindern, welche erforderlich ist, um ein Korpuskel in Freiheit zu setzen“[2]).

Weiter hat Wehnelt[3]) entdeckt, dass der Kathodenfall abnorm klein war, wenn die Kathode mit einer Schicht von Calciumoxyd bedeckt wurde und zum Glühen gebracht wurde.

Man sprach dabei sogar von depolarisatorischer Wirkung des Metalloxydes auf den Kathodenfall im elektrochemischen Sinne des Wortes.

Hier schliessen die wichtigen Untersuchungen von R. Fredenhagen[4]) über das Verhalten der Wehnelt-Elektrode in verschiedenen

---

[1]) Ann. d. Physik [4] **36**, 796 (1911).

[2]) Richardson, loc. cit. S. 312 (1904).

[3]) Ann. d. Physik **14**, 433 (1904).

[4]) Physik. Zeitschr. **12**, 398 (1911); **15**, 19, 65 (1914); Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 384 (1912).

Gasen an. Nachdem dieser Forscher zeigen konnte, dass unter Umständen der Richardson-Effekt bei den Alkalimetallen auf das Hundertmillionenfache reduziert werden kann, spricht er vom Zusammenhang zwischen der Elektronenemission bei Wehnelt-Effekt einerseits und dem Haberschen Reaktionseffekt andererseits.

Die Elektronenemission des metallischen Calciums ist eine geringe, sie nimmt aber wesentlich zu, sobald man dem Calcium Gelegenheit gibt, mit Sauerstoff oder Wasserstoff zu reagieren. Weiter konnte Fredenhagen zeigen, dass die Wirksamkeit einer Wehnelt-Elektrode in einem Vakuum von weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ mm ziemlich schnell abnimmt, dass diese Abnahme aber eine Funktion der Strombelastung ist und zwar nimmt die Abnahme mit der Strombelastung zu. Neutrale Gase wie z. B. Stickstoff und besonders giftige Gase verkleinern stark den Wehnelt-Effekt (man erinnere sich nur des Ballasteffektes bei den Passivitätserscheinungen!). So vermindert ein Cyandruck von 0,2 mm den Wehnelt-Effekt auf weniger als ein Hundertstel.

Aber auch Sauerstoff verkleinert stark gegen Erwarten die Elektronenemission beim Wehnelt-Effekt. (Darüber wird noch unten die Rede sein.)

Weiter konnten Krüger und Taege[1]) nachweisen, dass auch die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins durch Beladen mit den typischen Katalysatorgiften, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Kohlenoxyd erheblich herabgesetzt wird. Später (1916) sprach Krüger[2]) von einem Parallelismus zwischen dem lichtelektrischen Effekt und dem Volta-Effekt und suchte durch die Gesetzmässigkeiten der Voltaschen Potentialdifferenz die Erscheinungen, welche bei dem lichtelektrischen Effekt auftreten, zu erklären. Es handelt sich hier in erster Linie um die Ermüdungserscheinungen des lichtelektrischen Effektes und besonders um die ermüdende Wirkung, welche nach W. Hallwachs Ozon bei der lichtelektrischen Empfindlichkeit aller Metalle aufweist. Speziell beim Platin hat bereits im Jahre 1902 Th. Wulf[3]) die ermüdende Wirkung des Ozons festgestellt (man erinnere sich bloss der passivierenden Wirkung des Ozons als eines starken Oxydationsmittels bei den Passivitätserscheinungen in wässrigen Lösungen!).

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 562 (1915).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 365 (1916).
[3]) Ann. d. Physik **9**, 946 (1902).

Zusammenfassend muss betont werden, dass Fredenhagen, Greinacher, Pohl und Pringsheim, Hallwachs, Wiedman und Hallwachs[1]), Krüger u. a. Ursachen chemischer Art für die thermische, sowie für die lichtelektrische Elektronenemission verantwortlich zu machen suchten. Dabei hat man den reaktionsfähigen Gasen eine grosse Rolle zugeschrieben, und einige Forscher (Fredenhagen, Pohl und Pringsheim, Wiedman und Hallwachs u. a.) gingen sogar so weit, dass sie die beiden Effekte als Sekundäreffekte auffassten und glaubten, dass dieselben bei völligem Ausschluss reaktionsfähiger Gase ausbleiben müssen.

Nun haben die epochemachenden Arbeiten von Irving Langmuir[2]) die beiden Effekte, als Primäreffekte, gerettet, aber mit welchem Preise!

Dieser Forscher wies zuerst nach, „dass mit der Verbesserung des Vakuums unter 1 μ (= 0·001 mm *Hg*) der Thermionenstrom aus Wolfram sowie aus Tantal, Molybdän, Platin und Kohle gegen einen bestimmten Grenzwert hin zunahm. Die Gegenwart winziger Spuren gewisser Gase 0·01 μ (= 10^{-5} mm *Hg*), oder gar noch weniger, erniedrigte den Thermionenstrom stark, während andere Gase (die einatomigen) selbst bei Drucken bis zu 1 μ (zuweilen sogar bis zu 100 μ) aufwärts und selbst bei solchen Spannungen, dass eine leuchtende Entladung auftrat, keinen merklichen Einfluss hatten“[3]).

Nachdem nun diesem Forscher gelungen ist, jenen Teil der Kurve des Thermionenstromes als Funktion der Fadentemperatur, in welchem die Stromstärke von der Fadentemperatur unabhängig ist (= Raumladungseffekt) quantitativ zu beschreiben, wendet er sich zu der Untersuchung der Wirkung der Gasreste auf die Elektronenemission.

Die Elektronenemission steigt somit mit der Verbesserung des Vakuums und erreicht schliesslich einen Grenzwert. Jetzt besteht die Kurve, die den Thermionenstrom als Funktion der Kathodentemperatur darstellt aus zwei Teilen:

1. Im ersten Teil ändert sich die Stromstärke mit der Kathodentemperatur nach der Gleichung von Richardson; die Stromstärke ist aber von Stellung, Grösse und Potential der Anode unabhängig; in diesem Teile wird die Stromstärke stark durch Gasreste herab-

[1]) Ber. d. d. Phys. Ges. **16**, 107 (1914).

[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 348, 516 (1914); Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2221 (November 1916), (Ref. im Chem. Zentralbl. **88**, I, 470 [1917]); Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (Sept. 1917), (Ref. im Chem. Zentralbl. **89**, 984 [1918]).

[3]) Langmuir, loc. cit. S. 348 (1914).

gesetzt. „Drucke von Sauerstoff und Wasserstoff, die anscheinend noch niedriger sind als 0·001 μ (= 10^{-6} mm *Hg*) verursachen eine ausgeprägte Abnahme der Elektronenemission seitens des Wolframs. Stickstoff auf 0·01 μ Druck verschlechtert ebenfalls die Ergebnisse“[1]).

2. Im zweiten Teile, in welchem die Stromstärke von der Kathodentemperatur unabhängig ist, aber von Grösse, Stellung und Potential der Anode abhängt (= Raumladungseffekt) wird die Stromstärke durch geringe Gasreste erhöht[2]).

„Alle Gase[3]) neutralisieren selbst bei Drucken von weniger als 1 μ die Raumladung der Elektronen mehr oder weniger vollkommen, und gestatten daher die Messung der Elektronenemission bei höheren Fadentemperaturen, ohne die Verwendung sehr hoher Spannungen erforderlich zu machen. Eine positive Ionisierung, oder selbst eine leuchtende Glimmentladung bei niedrigen Drucken, erhöht normalerweise den von reinem Wolfram ausgehenden Thermionenstrom nicht über die Stärke des Sättigungsstromes hinaus, den man in einem hohen Vakuum erhält.“

Die Tendenz, die herabsetzende Wirkung der Gasreste auf die Raumladung in der Bildung positiver Ionen erblicken zu wollen, befindet sich im Widerspruche mit den von Langmuir festgestellten Verzögerungserscheinungen[4]):

„1. Nach Steigerung der Fadentemperatur nahm die Elektronenemission mehrere Sekunden oder gar Minuten lang weiter zu, und bei Verminderung der Temperatur trat eine langsame Änderung im entgegengesetzten Sinne ein.

2. Bei plötzlicher Steigerung des Anodenpotentials (oder der Fläche) blieb die Elektrenenemission zunächst mehrere Sekunden lang konstant, ging dann allmählich zu einem höheren Werte (oder zuweilen zu einem niedrigeren Werte) über und wurde schliesslich konstant. Bei Erniedrigung des Anodenpotentials trat das Entgegengesetzte ein.

3. Liess ich den Faden sich abkühlen und blieb dieser selbst lange Zeit hindurch auf Zimmertemperatur, so kehrte nach erneutem Zünden des Fadens die Elektronenemission auf denselben Wert zurück wie vorher. Wenn dagegen während ebenso langer Zeit das Anodenpoten-

[1]) Loc. cit. S. 518 (1914).
[2]) Loc. cit. S. 516 (1914).
[3]) Loc. cit. S. 523 (1914).
[4]) Loc. cit. S. 522.

tial abgeschaltet, der Faden aber heiss erhalten wurde, so war die Elektronenemission bei Wiederanlegung des Anodenpotentials eine ganz andere."

Besonders mannigfaltig ist die Abhängigkeit der Stromstärke von der Anodenspannung im Gebiete der Raumladung bei Gegenwart von Gasresten. Man trifft oft hier Erscheinungen, die sehr ähnlich denjenigen der passiven Metalle sind:

Die Stromstärke steigt zuerst mit dem Wachsen der angelegten Spannung, erreicht ein Maximum, fällt dann und strebt einem asymptotischen Werte zu, der desto niedriger ist, je höher ceteris paribus der Partialdruck des reaktionsfähigen Gases ist.

Man wird unten sehen, dass dieses Verhalten eine notwendige Folgerung des Umstandes ist, dass, je höher die Anodenspannung, desto mehr sich die Konzentration des reaktionsfähigen Gases im Adsorptionsvolumen (im Vergleich mit ihrem Werte im stromlosen, d. h. Gleichgewichtszustande) vergrössert, und jetzt spielt sich eine chemische Reaktion zwischen Metall und dem Gase ab, die den Charakter eines Kompensationsvorganges trägt, wie dies bei galvanischer Polarisation der Fall ist. Ein Sinken der Stromstärke mit steigender Spannung, d. h. eine Passivierung, ist nach dem Verdrängungsprinzip eine notwendige Folge der Vergrösserung der Konzentration des reaktionsfähigen Gases.

Dagegen sucht Langmuir diese Hysteresiserscheinungen durch die Bildung von Oberflächenhäuten seitens der Gasreste zu erklären.

Im ganzen gewinnt man den Eindruck, dass, wenn die Aufdeckung des Raumladungseffektes, sowie der thermischen und der lichtelektrischen Elektronenemission im extremen Vakuum Herrn Irving Langmuir in genialer Weise auch gelungen ist, dadurch die Schwierigkeiten des ganzen Problems nicht beseitigt wurden, sondern nur auf eine andere Fläche übertragen: den Gasresten — und im Sinne von Langmuir sind es Oberflächenschichtenbildner — wird eine unerklärliche grosse Rolle zugeschrieben, sogar die Fähigkeit die Raumladung zu vernichten. Langmuir richtet danach seine Aufmerksamkeit auf das Wesen der Adsorption, die er durch chemische Kräfte zu erklären sucht (1916 und 1917) und spricht von einem Zusammenhang zwischen der chemischen Aktivität einer Oberfläche und ihrer Fähigkeit Elektronen zu emittieren. Er kommt somit zu einem „Oberflächenwirkungsgesetz", das nach seiner Meinung mit Reichinsteins Hypothese der konstanten Summe (= Verdrängungsprinzip) im Einklang steht.

Wenn Langmuir also zuerst den Richardson-Effekt gerettet hat, wenn man sich so ausdrücken darf, und den Chemismus von Fredenhagen, Greinacher, Pohl und Pringsheim, Hallwachs, Krüger u. a. durch den Haupteingang vertrieben hat, so führt er ihn durch eine Hintertür in einem neuen Mantel wieder ein.

Zusammenfassend lehren die Erfahrungstatsachen, dass die beiden Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, der Trägheitssatz sowie das Verdrängungsprinzip in ganz ähnlicher Weise wie bei der Elektrolyse, auch bei der Elektronenemission im Vakuum ihre Gültigkeit haben.

Die chemisch-kinetische Theorie der Elektronenemission.

1. Der Habersche Reaktionseffekt.

Im Folgenden möge der Mechanismus der Elektronenemission so dargestellt werden, wie die Theorie der bevorzugten Systeme den Stromdurchgang in wässrigen Elektrolyten beschreibt. Damit will nicht gesagt werden, dass die Theorie der nichtbevorzugten Systeme die Elektronenemission zu beschreiben nicht vermag.

Es wird somit von der Annahme ausgegangen, dass nur die $H^{\cdot}$- und O''-Ionen elektronisch im Adsorptionsvolumen dissoziieren.

Eine frische Alkalimetallfläche möge in einem Vakuum im Dunkeln und bei Zimmertemperatur in Berührung mit Sauerstoff von einem Partialdruck von der Grössenordnung 1 μ kommen.

Die Adsorption sowie Dissoziation des Sauerstoffs im Adsorptionsvolumen nach dem Schema:

$$O_2 \longrightarrow 2\,O$$

möge weiter praktisch unendlich rasch vor sich gehen.

Die langsame chemische Reaktion der einatomigen Sauerstoffmoleküle mit den Metallmolekülen (M) führt zur Bildung von Sauerstoffionen, welche weiter praktisch unendlich schnell elektronisch dissoziieren:

$$1.\quad 2M + O \longrightarrow 2M^{\cdot} + O'',$$

$$2.\quad O'' \longrightarrow O + 2\Theta.$$

So lange bis das konstante Löslichkeitsprodukt

$$(M^{\cdot})^2 \times (O''),$$

wo die Klammer die Konzentrationen der betreffenden Stoffe darstellen, nicht überschritten ist, verursacht die Oxydation des Alkalimetalls ein

Wachsen der Konzentration der Elektronen im Adsorptionsvolumen. Ist dagegen das konstante Löslichkeitsprodukt der Ionen erreicht, so geht die weitere Oxydation unter Bildung von undissoziiertem Metalloxyd (M_2O) vor sich, ohne dass dabei die Konzentration der Elektronen eine Änderung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes erleidet. Nur vom Standpunkte des Verdrängungsprinzips beeinflusst die wachsende Konzentration von M_2O die Elektronenkonzentration insofern, als es die Konzentrationen aller anderen Stoffe und somit die Konzentration der Elektronen indirekt herabsetzt.

Befindet sich nun am Anfang der Oxydation die Elektronenkonzentration im Wachsen, so wird auch eine immer grössere und grössere Elektronenkonzentration zwischen Adsorptionsvolumen und Gasraum sich zu verteilen suchen, wodurch die Potentialdifferenz Elektrode/Gasraum am Anfang der Oxydation ansteigen wird.

Die Scheidung der Elektrizitäten verhindert nun den Übergang der sich im Adsorptionsvolumen anhäufenden Elektronen in die Gasphase.

Wird durch Anlegen einer Potentialdifferenz die positive Beladung der Doppelschicht entladen, so wird die angehäufte Elektronenmenge in Form eines elektrischen Stromes sozusagen ausgenützt.

Was nun im folgenden Augenblicke, d. h. nachdem die mit chemischer Trägheit gebildete Elektronenmenge in Form eines elektrischen Stromes bereits ausgenützt ist, geschieht, wollen wir vorhäufig im Falle, dass die Elektronenoberfläche immer wieder im Sinne der Versuche von Haber und Just erfrischt wird, ausser Betracht lassen.

In diesem letzten Falle kann der stationäre, von der Zeit unabhängige Strom nicht grösser sein (= Sättigungsstrom), als die Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen auf chemischem Wege gebildet werden.

Wir setzen somit den stationären Sättigungsstrom (i) der Bildungsgeschwindigkeit der Elektronen oder was in unserem Falle dasselbe bedeutet, der Bildungsgeschwindigkeit der O''-Ionen (v) proportional:

$$i = Kv, \tag{12}$$

wo K einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Bezeichnen wir weiter die Konzentrationen von M und O mit x und y und setzen wir im einfachsten Falle

$$x + y = a,$$

wo a die Summe aller Konzentrationen im Adsorptionsvolumen dar-

stellt, so folgt:

$$i = Kx^2y = K(a - y)^2 y. \tag{13}$$

Befindet sich y immer im Verteilungsgleichgewicht mit der Konzentration des Sauerstoffs in der Gasphase (ϑ) so, dass

$$y = f(\vartheta),$$

so erhalten wir eine Beziehung zwischen der Elektronenemission und dem Partialdruck des Oxydationsmittels in der Gasphase:

$$i = Ka^2 f(\vartheta) - 2Ka(f(\vartheta))^2 + K(f(\vartheta))^3. \tag{14}$$

Diese Beziehung, welche besagt, dass der Effekt ceteris paribus mit dem Partialdruck des reaktionsfähigen Gases zuerst zu- und dann abnimmt, steht, wie man sieht, bereits in qualitativer Übereinstimmung mit den Versuchen von Haber und Basyrin.

Der Habersche Reaktionseffekt ist somit ein Effekt, welcher durch den Vorgang der langsamen Gleichgewichtseinstellung in chemisch-kinetischem Sinne bedingt ist. Hier liegt die grosse Bedeutung der Versuche von Haber und Just; dieselben lehren:

1. Die Einstellung des Elektronengleichgewichtes ($M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta$), d. h. die Erzielung der höchst möglichen Konzentration der Elektronen, ist mit einer langsamen chemischen Reaktion verknüpft.

2. Der Effekt ist nur am Anfang der Reaktion in seiner vollen Stärke beobachtbar, d. h. die Reaktionsprodukte vergiften die Elektronenemission im Sinne des Ballasteffektes des Verdrängungsprinzips, so, wie z. B. Gasreste und Gifte den Thermionenstrom und den lichtelektrischen Strom herabsetzen. Man beachte weiter, dass in zu starken Oxydationsmitteln, welche aber langsam den Reaktionsteilnehmer im Adsorptionsvolumen entwickeln (siehe meine Versuche über die Auflösung von Nickel in H_2O_2-Lösungen) eine verhältnismässig hohe Auflösungsgeschwindigkeit eines passiven Metalles nur am Anfang der Reaktion beobachtbar ist. Nach und nach passiviert sich dort das Metall und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt praktisch auf den Nullwert.

Wir betrachten weiter mit Haber und Just den Stromeffekt im ersten Zeitelement nach der Erfrischung der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Tritt die frische Metallfläche in Reaktion mit einer zu hohen Konzentration des reaktionsfähigen Gases, so kann die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und mithin die Elektronenemission praktisch unendlich klein sein (= Passivität).

Damit aber das zutrifft, muss die Adsorption sowie diejenige Reaktion, welche einen Reaktionsteilnehmer liefert (z. B. $O_2 \longrightarrow 2\,O$), sehr rasch verlaufen (vgl. damit die verschiedenen Gesetzmässigkeiten bei der Passivierung des Nickels in H_2O_2-Lösungen, wo der Reaktionsteilnehmer langsam und in Chromsäure-Lösungen, wo derselbe schnell geliefert wird)[1].

Den Parallelismus zwischen dem Reaktionseffekt und der Voltaschen Spannungsreihe, von welchem Haber und Just sprechen, wird man am besten verstehen, wenn man die Vorgänge verfolgen wird, die sich beim absoluten Vakuum beim Einlassen von reinem Wasserdampf erstens bei einem reaktionsunfähigen und zweitens bei einem reaktionsfähigen Metall abspielen werden.

a) Das reaktionsunfähige Metall.

Zuerst wird der Wasserdampf adsorbiert, im Adsorptionsvolumen in Ionen gespalten und es spielt sich die elektronische Reaktion ab:

$$O'' \rightleftarrows O + 2\,\Theta.$$

Der gebildete Sauerstoff verteilt sich zwischen Adsorptionsvolumen und der Gasphase, und man erkennt, dass falls man in den Gasraum von draussen noch Sauerstoff hineinlassen würde, seine wachsende Konzentration im Adsorptionsvolumen dort nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der negativen Elektronen herabsetzen würde.

b) Das reaktionsfähige Metall.

Die Wirkung desselben wird der Vergrösserung der Sauerstoff-Konzentration in der Gasphase diametral entgegengesetzt sein, indem je weitgehender das Metall mit Sauerstoff reagiert, desto schneller das konstante Löslichkeitsprodukt der Ionen $(M^{\cdot})^2 \times (O'')$ überschritten und unter Bildung von undissoziiertem Metalloxyd die Sauerstoffkonzentration des Adsorptionsvolumens sinken wird. Das muss aber nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der Elektronen im Adsorptionsvolumen wachsen lassen.

Nun handelt es sich aber nicht immer im Falle der sich ständig erfrischenden Metalloberfläche um schnelle chemische Vorgänge und ebensowenig, wie wir bei wässrigen Lösungen von den passiven Metallen erwarten können, dass sie sich in die Voltasche Spannungsreihe hineinfügen, ebensowenig wird das auch hier stattfinden.

---

[1] Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 368 (1915).

2. Allgemeines über den Sättigungsstrom.

Verfolgen wir jetzt die Vorgänge, welche sich bei hoher Temperatur, im Falle des Vorhandenseins eines Gleichgewichts zwischen den Bestandteilen der elektronischen und der rein chemischen Reaktion, abspielen. Für einen solchen Gleichgewichtszustand dürfen wir das Bilanzschema anwenden:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta,$$

wo die entsprechenden Konzentrationen mit u, x und w bezeichnet werden mögen. Bezeichnen wir weiter die Verteilungskonstante der Elektronen zwischen Adsorptionsvolumen und Vakuum mit γ_1, so dass dem Werte w der Wert $\frac{w}{\gamma_1}$ im Vakuum entsprechen würde, und den bedeutend kleineren Wert der Elektronenkonzentration im Vakuum, die sich immer (auch im stromlosen Zustande) dort befindet, mit ψ. Wird nun beim Anlegen einer zur Erzeugung des Sättigungsstromes (im alten Sinne des Wortes) ausreichenden Potentialdifferenz auf die Gasstrecke die positive Beladung der Doppelschicht entladen, so dehnt sich wie ein Gas im Vakuum die dorthin übergegangene Elektronenmenge $\frac{w}{\gamma_1} - \psi$, und es spielt sich in unserem Falle eine praktisch unendlich schnelle Reaktion

$$M \longrightarrow M^{\cdot} + \Theta$$

ab.

In der Sekunde bewegt sich durch die Flächeneinheit eine Anzahl Elektronen hindurch, welche durch das Produkt aus mittlerer Geschwindigkeit ($\bar{v}$) und der Zahl $\frac{w}{\gamma_1} - \psi$ gegeben ist. Hat nun jedes Elektron die Ladung e, so ist die Stärke des die Flächeneinheit durchfliessenden Stromes

$$J = e \cdot \bar{v}\left(\frac{w}{\gamma_1} - \psi\right). \tag{15}$$

Bei dieser Ableitung ist somit diejenige Anfangsgeschwindigkeit, welche das Elektron im Vakuum unter dem Einfluss der angelegten Potentialdifferenz bekommt, d. h. welche sich über die nichtgeordnete gaskinetische Geschwindigkeit ($\bar{v}$) überlagert, neben $\bar{v}$ vernachlässigt worden.

Ebenso ist die Nachlieferungsgeschwindigkeit der Elektronen gemäss

$$M \longrightarrow M^{\cdot} + \Theta$$

sowie die Verteilungsgeschwindigkeit praktisch unendlich schnell verlaufend gedacht.

Diese Beziehung (15) bildet neben der Gleichung des Volta-Effektes im Vakuum die Grundgleichungen der Vakuumentladung vom Standpunkte der Vorstellung vom Adsorptionsvolumen als einem Lösungsmittel, welches zwischen zwei anderen Lösungsmitteln eingeklemmt ist.

Handelt es sich um reaktionsfähige Gase bei Zimmertemperatur, bei welchen die Gleichgewichtskonzentration w ziemlich gross ist, oder um hohe Temperatur, so ist $\frac{w}{\gamma_1}$ sehr gross im Vergleich mit ψ und es kann geschrieben werden:

$$J = e \cdot \bar{v} \frac{w}{\gamma_1}. \tag{16}$$

Sind die Konzentrationen der Bilanzreaktion im Gleichgewichtszustande

$$\begin{matrix} M & \rightleftarrows & M^{\cdot} + \Theta \\ u & & x \quad w, \end{matrix}$$

so liefert im Falle $x = w$ die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$w = \sqrt{\frac{u}{K_1}},$$

wo K_1 die Massenwirkungskonstante darstellt, und

$$J = \frac{e}{\gamma_1} \cdot \bar{v} \cdot \sqrt{\frac{u}{K_1}}. \tag{17}$$

Kann weiter im einfachsten Falle geschrieben werden

$$u + f(\vartheta) = a,$$

wo a die Konstante des Verdrängungsprinzips, ϑ die Konzentration eines indifferenten Gases in der Gasphase und $f(\vartheta)$ seine Verteilungskonzentration im Adsorptionsvolumen, so folgt aus (17)

$$J = \frac{e}{\gamma_1} \cdot \bar{v} \cdot \sqrt{a - f(\vartheta)} \cdot K_1^{-\frac{1}{2}}. \tag{18}$$

Bei konstant bleibender Temperatur ist $\bar{v}$ konstant und dabei ist nach dieser Beziehung in Übereinstimmung mit der Erfahrung der Sättigungsstrom im Langmuirschen Grenzfall abhängig:

1. von der Konzentration der Gasreste in der Gasphase und von ihrer Löslichkeit im Adsorptionsvolumen. Wir verstehen somit, woher es kommt, dass Gasreste den Sättigungsstrom herabsetzen;

2. von der Gleichgewichtskonstante K. Der Sättigungsstrom muss bei Zimmertemperatur ceteris paribus sinken, wenn wir z. B. vom Kalium zum Zink übergehen.

Um damit die rein chemische Reaktionsfähigkeit eines Metalls in Beziehung zu bringen, bevor wir zur Temperaturabhängigkeit des Sättigungsstromes übergehen, soll die Gleichung (17) unter dem Gesichtspunkt der Theorie der bevorzugten Systeme abgeleitet werden. Es mögen die Gleichgewichte bestehen:

$$O'' \rightleftarrows O + 2\Theta$$

$$2M + O \rightleftarrows 2M^{\cdot} + O''.$$

Sind K_2 und K_3 die Massenwirkungskonstanten dieser Reaktionen, so gilt[1]):

$$\frac{(O'')}{(O)\cdot(\Theta)^2} = K_2 \quad \text{und} \quad \frac{(M)^2\cdot(O)}{(M^{\cdot})^2\cdot(O'')} = K_3,$$

wo die Klammer die Konzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten. Es folgt:

$$(\Theta) = \sqrt{\frac{(O'')}{K_2(O)}}; \quad \frac{(O'')}{(O)} = \frac{(M)^2}{K_3(M^{\cdot})^2}; \quad (\Theta) = \frac{(M)}{(M^{\cdot})}(K_2\cdot K_3)^{-\frac{1}{2}}.$$

Ist die Konzentration der Metallionen gleich derjenigen der Elektronen, so folgt bei Einführung der alten Bezeichnungen:

$$w = u^{\frac{1}{2}}(K_2 K_3)^{-\frac{1}{4}}$$

und

$$J = \frac{e}{\gamma_1}\sqrt{u}\cdot\bar{v}(K_2\cdot K_3)^{-\frac{1}{4}}. \tag{17a}$$

Man sieht somit, dass ein Metall, welches die Sauerstoffkonzentration der elektronischen Reaktion stark herabsetzt und dabei die Elektronenkonzentration vergrössert (kleiner K_3-Wert) den Sättigungsstrom erhöht. Allgemein kann man sagen, dass jeder Stoff, welcher diese Wirkung ausübt, den Sättigungsstrom erhöhen wird. Und so verstehen wir zum Teil die verstärkende Wirkung des Wasserstoffes auf den Sättigungsstrom (s. oben). In Übereinstimmung damit befindet sich weiter die Tatsache, dass Sauerstoff den Sättigungsstrom herabsetzt.

---

[1]) Nach dem Verdrängungsprinzip kann im Adsorptionsvolumen von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in der üblichen Form keine Rede sein. Hier geschieht dies nur, um eine qualitative Übersicht über die Richtung zu erhalten, wohin die Behandlung des Sättigungsstromes im Sinne von Richardson, J. J. Thomson und Wilson führen würde.

Speziell die Wirkung der Temperaturerhöhung und der Lichtbestrahlung auf die Elektronenemission lässt sich zum Teil (s. unten) als Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_3 auffassen.

Um die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsstromes (= Richardsonsche Gleichung) zu erhalten, benutzen wir die Beziehung (18) und bemerken, dass die mittlere Geschwindigkeit eines Gases ($\bar{v}$) der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ($\sqrt{T}$) proportional ist.

Wenden wir nun auf die Gleichgewichtskonstante K_1 die Gleichung der Reaktionsisochore von van't Hoff an

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

welche durch Integration ergibt:

$$\ln K_1 = \frac{q}{RT} + B,$$

wo q die Wärmetönung der Reaktion, R die Gaskonstante und B eine Integrationskonstante darstellt, so erhalten wir:

$$J = A_0 \sqrt{a - f(\vartheta)} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{q}{2RT}}, \qquad (19)$$

A_0 ist hier eine Konstante.

Schon hier wissen wir nicht, wie sich $f(\vartheta)$ mit der Temperatur ändert; deswegen kann diese Gleichung streng nur dann gelten, wenn $\vartheta = 0$ ist. Die Richardsonsche Gleichung ist, wie man aus ihrem Vergleich mit der Beziehung (19) ersieht, nur ein Grenzfall. Das haben auch die Versuche von Langmuir ergeben. Wir erkennen weiter die anderen schwachen Seiten der Richardsonschen Gleichung: Die Ableitung der Beziehung (19) besagt, dass dieselbe nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn es sich um praktisch unendlich schnelle Einstellung des Gleichgewichtszustandes der Bilanzreaktion

$$M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta$$

handelt. Das ist aber keineswegs der Fall: ausser den Hysteresiserscheinungen haben wir sogar hier mit Passivitätserscheinungen zu tun wie z. B. (s. oben) die Herabsetzung des Sättigungsstromes bei vorheriger Behandlung des Glühdrahtes mit Salpetersäure u. a.

Die Gesamtheit der Erfahrungstatsachen erlaubt somit nicht, bei der Ableitung der Gleichung der Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur von einer unendlich schnellen Einstellung des Elektronengleichgewichtes auszugehen, die Erfahrung verlangt vielmehr bei einer solchen Ableitung die Langsamkeit der Einstellung des Elektronen-

gleichgewichtes zu berücksichtigen. Mit dieser Forderung des gesamten Tatsachenmaterials stehen im Einklange Langmuirs Messungen der Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur bei einem Gasdruck von der Grössenordnung 0·001 mm *Hg*, welche ergaben, dass dabei von einer Gültigkeit der Richardsonschen Beziehung keine Rede sein kann.

Im besten Falle kann von ihrer Gültigkeit bei einem tausendfach kleineren Gasdruck gesprochen werden, aber auch dann, weil dabei der Sättigungsstrom stark vom Gasdruck abhängt, muss gemäss (19) die vom Verdrängungsprinzip verlangte Korrektur eingeführt werden.

3. Die chemisch-kinetische Auffassung des Sättigungsstromes.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungstatsache, dass die Einstellung des Elektronengleichgewichtes mit chemischer Trägheit verknüpft ist, wird nun der Versuch gemacht, die Elektronenemission zu beschreiben, wobei als Arbeitshypothese die Vorstellung benutzt wird, dass die Elektronenemission einen freiverlaufenden praktisch unendlich schnellen elektronischen Vorgang darstellt. Dieser elektronische Vorgang kann sich nur dann dauernd ungehemmt abspielen, wenn die positive Beladung der Doppelschicht entladen wird.

Die Erfahrungstatsache, dass es sich hier um langsame Einstellung des Elektronengleichgewichtes handelt, verlangt, dass man den Mechanismus dieser Gleichgewichtsausbildung entweder nach dem Schema der bevorzugten oder der nichtbevorzugten Systeme der Elektrolyse aufbaut.

Im Falle, dass die Vorgänge durch die Anwesenheit einer geringen Wasserdampfkonzentration in der Gasphase eingeleitet werden, liefert die Theorie der bevorzugten Systeme den bekannten Typus der Gleichgewichtseinstellnng im Adsorptionsvolumen

$$O'' \rightleftarrows O + 2\ominus$$

$$2M + O \rightleftarrows 2M^{\cdot} + O''.$$

Es möge sich um ein unedles Metall handeln, welches im Gleichgewichtszustande die *O*-Konzentration stark herabsetzt.

Nachdem das Gleichgewicht in der chemischen Reaktion sich eingestellt hat und die Konzentration der negativen Elektronen vielmal grösser als die *O*-Konzentration geworden ist, legen wir auf die Gas-

strecke eine Spannung, die zur Erzeugung des Sättigungsstromes ausreicht.

In kurzer Zeit verschwindet jetzt die hohe Konzentration der Elektronen aus dem Adsorptionsvolumen, weil der elektronische Vorgang

$$O'' \longrightarrow O + 2\Theta$$

neben den Elektronen auch Sauerstoff liefert und zwar die beiden Stoffe in äquivalenter Konzentration und nach dem Massenwirkungsgesetz (angewendet auf die elektronische Reaktion) die Konzentration der Elektronen nur dann entsprechend schnell wieder den hohen Wert, welchen sie im stromlosen Zustande hatte, erreichen würde, wenn die Geschwindigkeit der rein chemischen Reaktion unendlich gross wäre, was aber nicht der Fall ist!

In kurzer Zeit nach dem Stromschluss hat somit die Elektrode solche Eigenschaften, als wenn ihre Oberfläche im Sinne der Versuche von Haber und Just erfrischt wäre und der Einwirkung eines reaktionsfähigen Gases ausgesetzt wäre!

Wir haben gesehen, dass der dabei im höchsten Falle erreichbare Strom (= chemischer Sättigungsstrom) durch die Bildungsgeschwindigkeit der Elektronen auf chemischen Wege bedingt ist.

Somit lässt sich der gesamte Sättigungsstrom (J_s) als eine Summe zweier Ströme ($J_1 + J_2$) darstellen:

$$J_s = J_1 + J_2. \qquad (20)$$

J_1 ist durch die Elektronenkonzentration gegeben, welche allein gebildet aus der elektronischen Reaktion mit praktisch unendlich grosser Geschwindigkeit, zur Wirkung käme, falls es sich um ein vollständig unangreifbares Metall handeln würde.

J_2 ist durch die auf dem Wege der chemischen Trägheit gebildete Elektronenkonzentration bedingt; dieser Strom würde praktisch den gesamten Sättigungsstrom darstellen, wenn die allein durch die elektronische Reaktion gebildete Elektronenkonzentration verschwindend klein wäre im Vergleich mit der, eine hohe Geschwindigkeit vorausgesetzt, durch den Umweg der chemischen Reaktion bei Stromgang sich nachbildender Elektronenmenge.

Die Beziehung (20) ergibt somit:

$$J_s = J_1 + J_2 = \gamma_2 \cdot \bar{v} \cdot w + \beta v. \qquad (21)$$

Hier bedeuten γ_2 und β Konstanten, w die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen in der elektronischen Reaktion allein, d. h. im Falle, dass es sich um ein vollständig unangreifbares Metall handeln würde, weiter $\bar{v}$ die durch die entsprechende Temperatur gegebene

mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im gaskinetischen Sinne, und schliesslich v die Bildungsgeschwindigkeit der Elektronen im Sinne des Haberschen Reaktionseffektes.

J_1 möge der Kürze halber als der elektronische Sättigungssstrom und J_2 als der chemische Sättigungsstrom bezeichnet werden.

Die Ursachen, durch welche diese beiden Ströme abgesättigt sind, sind von ganz verschiedener Natur.

J_1 wächst, wenn von einer etwaigen Stossionisation der Gasreste abgesehen wird, mit der angelegten Potentialdifferenz, solange die Raumladung nicht beseitigt ist; ist dieselbe beseitigt, so wird bei weiterer Steigerung der angelegten Spannung in gewissen Grenzen J_1 von derselben unabhängig (= Absättigung), weil die ungeordnete gaskinetische Geschwindigkeit der Elektronen ($\bar{v}$), eine hohe Temperatur vorausgesetzt, gross ist im Vergleich mit der geordneten, durch die angelegte Spannung verursachten Geschwindigkeit. Nur bei bedeutend höheren Spannungen wird man höhere Werte für den Strom, als der Sättigungsstrom, erhalten.

Was nun J_2 betrifft, so kann durch noch so hohe Spannung ein nicht grösserer Strom erzielt werden, als der durch die maximale chemisch-kinetische Bildungsgeschwindigkeit der O''-Ionen gegebene.

Weiter mögen bedeuten:

λ die Konzentration der O''-Ionen im Adsorptionsvolumen
y „ „ „ O-Moleküle im „
x „ „ „ $M^{\cdot}$-Ionen „ „
u „ „ „ Metallmoleküle im „

Bedeutet schliesslich K die Massenwirkungskonstante der elektronischen Reaktion, so gilt:

$$w^2 = \frac{\lambda}{yK}.$$

Im Falle der Gleichheit von w und y[1]) im stationären Zustande des Sättigungsstromes gilt:

$$w = \sqrt[3]{\frac{\lambda}{K}},$$

[1]) Diese Bedingung stellt streng genommen nur einen Näherungsfall dar, weil durch Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase y und somit w nach dem Massenwirkungsgesetz geändert wird. Weil aber gleichzeitig, wie man unten sehen wird, durch die Änderung von der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase w indirekt (durch Verdrängung von λ) bedeutend stärker geändert wird, so kann auf die erste Art von Änderungen verzichtet werden.

und somit ist:

$$J_1 = \gamma_2 \cdot \bar{v} \cdot \sqrt[3]{\frac{\lambda}{K}} \cdot \tag{22}$$

Weiter ist nach dem Verdrängungsprinzip:

$$u + y + \lambda + x = a,$$

wo a die Verdrängungskonstante darstellt.

Beschränken wir uns auf die Beschreibung solcher Fälle, bei welchen das Gleichgewicht

$$O'' \rightleftarrows O + 2\Theta$$

auf der rechten Seite liegt (was mit steigender Temperatur immer mehr zutreffend wird), so ist λ sehr klein im Vergleich mit u und y, während x im stationären Zustande des chemischen Sättigungsstromes praktisch gleich Null ist, so können wir in erster Annäherung schreiben:

$$u = a - y$$
$$\lambda = a - u - y.$$

Die Beziehung (22) ist somit:

$$J_1 = \gamma_2 \bar{v} \cdot \sqrt[3]{\frac{a-u-y}{K}} \cdot \tag{23}$$

Die Vergrösserung der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase wirkt wie die Vergrösserung der Konzentration eines indifferenten Gases, indem sie λ, d. h. die Konzentration der Muttersubstanz der Elektronen, und somit indirekt die Konzentration der Elektronen selbst herabsetzt.

Der Grenzfall, bei welchem $J_s = J_1$ ist, kann somit als aufgeklärt betrachtet werden.

Steigt die Sauerstoffkonzentration der Gasphase über einen Partialdruck 10^{-6} mm Hg, so kommt die Oxydationsgeschwindigkeit mehr und mehr in Betracht und J_2 wächst.

Sein Wert berechnet sich chemisch-kinetisch:

$$J_2 = \beta v = \beta_1 u^2 \cdot y, \tag{24}$$

wo β_1 eine neue Konstante darstellt.

Ist

$$u = a - y$$

so folgt:

$$J_2 = \beta_1 a^2 y - 2\beta_1 a y^2 + \beta_1 y^3. \tag{25}$$

Das besagt: Wächst y durch irgendeinen Vorgang, der sich im

Adsorptionsvolumen abspielt, oder als eine abhängige veränderliche durch Steigerung der Konzentration des Sauerstoffs in der Gasphase, so steigt J_2 zuerst und fällt dann bei weiterem Wachsen von y.

Sehr lehrreich ist, dass aus Fredenhagens Beobachtung, dass die Elektronenemission des metallischen Calciums nur eine geringe ist, dass sie aber sofort sehr wesentlich zunimmt, wenn man dem Calcium Gelegenheit gibt, mit Sauerstoff oder Wasserdampf zu reagieren, der Schluss gezogen werden konnte, dass eine ermüdete Wehnelt-Elektrode, durch Vergrösserung des Partialdruckes des Sauerstoffs in der Gasphase, eine Erholung aufweisen sollte. Es klang nun wie eine Enttäuschung, als man fand, dass O_2-Vergrösserung den Wehnelt-Effekt stark herabsetzt. Es ist die eintretende Passivität, welche das Sinken von J_2 hervorruft. Ganz im Einvernehmen damit befindet sich der Umstand, dass mit Steigerung von H_2 in der Gasphase J_s wächst: wir haben oben (erste Hälfte dieser Arbeit) gesehen, dass eine Verkleinerung der O_2-Konzentration (im vorliegenden Falle seine Verbrennung durch H_2) die Oxydationsgeschwindigkeit mitunter erhöhen kann.

Einen solchen Fall stellt nun der Stromverstärkungseffekt im Vakuum dar, bei welchem durch Anlegen der Anodenspannung nach obigem y hoch anwächst, die Steuerelektrode wird passiv, aber die Vergrösserung von w durch den Gitterstrom lässt y fallen und hebt somit die Passivität zum Teil auf!

Es bleibt noch zu betonen, dass bei kleinen Partialdrucken von reaktionsfähigen Gasen, d. h. dort, wo die Oxydationsgeschwindigkeit nicht in Betracht kommt, wie oben bereits erwähnt wurde, nahezu gilt

$$J_s = J_1 = \gamma_2 \bar{v} \sqrt[3]{\frac{a-u-y}{K}}.$$

Auf diese Beziehung kann die Gleichung der Reaktionsisochore von van't Hoff angewendet werden, und weil

$$\bar{v} = \gamma_3 \sqrt{T}$$

ist, wo γ_3 eine Konstante darstellt, so folgt

$$J_s = \gamma_4 \sqrt[3]{a-u-y} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\gamma_5}{T}}. \tag{26}$$

Wir verstehen somit, warum beim extremen Vakuum die Richardsonsche Beziehung Gültigkeit findet: bei diesem Grenzfall kommt der Trägheitssatz des Adsorptionsvolumens nicht in Betracht.

Die andere Eigenschaft des Adsorptionsvolumens nämlich das Verdrängungsprinzip kommt aber auch hier zu voller Geltung, was in der Herabsetzung der Konzentration der Muttersubstanz der Elektronen durch Gasreste, d. h. in der Herabsetzung des Sättigungsstromes zum Ausdruck kommt.

Wird der Partialdruck eines reaktionsfähigen Gases in der Gasphase erhöht, so

1. fällt J_1
2. steigt J_2, falls wir uns vor dem Geschwindigkeitsmaximum der chemischen Reaktion befinden, und fällt, falls das Geschwindigkeitsmaximum überschritten ist.

Die Temperaturabhängigket von J_2 kann beim heutigen Stand der Lehre von der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Vorgängen noch nicht gegeben werden.

Was nun schliesslich die Frage betrifft, worin die positive Beladung der elektrostatischen Doppelschicht besteht und wie sich ihre Entladung durch die angelegte Potentialdifferenz vollzieht, so ist es für die hier entwickelte Theorie vollständig gleichgültig, ob die positive Beladung direkt durch die Metallionen gegeben ist, und diese durch die angelegte Potentialdifferenz direkt (d. h. im Sinne der Theorie der nichtbevorzugten Systeme) praktisch unendlich schnell entladen werden oder ob die Entladung durch die Vermittlung der $H^{\cdot}$-Ionen, d. h. des zweiten bevorzugten Systems im Sinne der Theorie der bevorzugten Systeme, geschieht.

Wichtig ist nur, dass der Trägheitssatz im Lichte der Theorie der bevorzugten Systeme sich hier so verstehen lässt, dass die Elektronenemission zwei freiverlaufende Vorgänge darstellt, von welchen der eine, nämlich der elektronische Vorgang, praktisch unendlich schnell, dagegen der andere mit chemischer Trägheit verläuft, während die Regenerierung dieser beiden Vorgänge unter dem Einfluss der angelegten Potentialdifferenz praktisch unendlich schnell verläuft. Betrachtet man weiter das ganze Bild vom Standpunkte des im stromlosen Zustande herrschenden Gleichgewichts im trägen, chemischen System und erblickt man nun in dem durch den elektrischen Strom sich vollziehenden Regenerierungsprozess den eigentlichen Vorgang des Transportes der elektrischen Energie durch die fest-gasförmige Grenze, so erscheinen die freiverlaufenden Vorgänge, welche direkt oder indirekt zur Elektronenabgabe führen, als Kompensationsvorgänge im Sinne der Lehre von der galvanischen Polarisation: je schneller dieselben verlaufen, desto weniger weicht ceteris paribus der Potentialsprung: Elektrode-

Vakuum bei Stromdurchgang von demjenigen im stromlosen Zustande, d. h. desto kleiner ist ceteris paribus die galvanische Polarisation. Dieselbe ist also hier, bei der Elektronenemission im Vakuum, genau wie bei der Elektrolyse, ceteris paribus durch die Geschwindigkeit eines freiverlaufenden chemischen Vorganges bedingt.

Und die bei der Elektronenemission auftretenden Passivitätserscheinungen rühren daher, dass diese galvanische Polarisation der Elektronenemission auch denjenigen Gesetzmässigkeiten gehorcht, welche durch die zweite Eigenschaft des Adsorptionsvolumens, nämlich durch das Verdrängungsprinzip, gegeben ist.

Betont muss noch werden, dass nur der Standpunkt der Elektrolyse es erlaubt, die Elektronenemission als einen freiverlaufenden Vorgang darzustellen, was denknotwendig zur Ausbildung der elektrostatischen Doppelschicht, sowie zur Beziehung des aus ihr sich ergebenden Gleichgewichts potential zu den Trägheitserscheinungen der Elektronenemission bei Stromdurchgang führt.

Die Einführung der Vorstellung von der elektrostatischen Doppelschicht, ohne sie mit einem freiverlaufenden Vorgang einerseits und mit den sich hier abspielenden Trägheitserscheinungen andererseits zu verknüpfen, wie dies z. B. bei Herrn Lilienfeld[1]) geschieht, ist eine Hypothese ad hoc und hat mit der wissenschaftlichen Beschreibung des ganzen Gebietes nichts zu tun.

4. Wirkung der Raumladung. Unsymmetrischer Elektroneneffekt.

Wir haben gesehen, dass die Verteilung der Elektronen zwischen Adsorptionsvolumen und Vakuum durch die Scheidung der Elektrizitäten gehemmt wird, d. h. durch Kräfte, welche (= positive Ionen) die Elektronen im Adsorptionsvolumen zurückzubehalten suchen. Dieser Umstand führt zur Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht und mithin zur Ausbildung einer Potentialdifferenz an der Grenze Elektrode-Vakuum.

Indessen ist noch eine andere Ursache vorhanden, welche denknotwendig zum Auftreten einer Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Vakuum führen muss. Wir wollen den fiktiven Fall betrachten, welcher eintreten würde, falls der feste mit dem Vakuum grenzende Stoff weder positive Ionen noch negative Elektronen enthalten würde,

---

[1]) Loc. cit., Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 158 (1920).

er soll nur insofern eine mit dem Metall gemeinsame Eigenschaft besitzen, dass die in ihn hereinkommenden Elektronen den Raumladungseffekt nicht aufweisen. Denken wir uns jetzt von aussen im Vakuum Elektronen eintreffend, so wird ihre Verteilung zwischen der Gasphase, wo sie sich gegenseitig abstossen (= Raumladungseffekt) und dem fiktiven festen Stoff den Gasgesetzen nicht gehorchen, sie wird vielmehr einen unsymmetrischen Charakter zugunsten des festen Stoffes tragen. Dieser, sagen wir kurz, unsymmetrische Elektroneneffekt wird mehr und mehr verschwinden, je mehr wir uns zu den Bedingungen des Sättigungsstromes nähern, bei welchen die Raumladung praktisch beseitigt ist. Nur bei dem Sättigungsstrome kann die Verteilung der Elektronen zwischen festem Stoff und Vakuum den Gasgesetzen gehorchen.

Diese Betrachtung hat zur Folge, dass bei kleinen an die Gasstrecke angelegten Spannungen nicht die ganze Elektronenkonzentration des Adsorptionsvolumen zur Stromerzeugung ausgenutzt wird, wenn man sich so ausdrücken darf. Die Herabsetzung der Elektronenkonzentration im Adsorptionsvolumen durch Gasreste, was das Verdrängungsprinzip durch Herabsetzung der Konzentration der Muttersubstanz der Elektronen erklärt, braucht keineswegs denjenigen Strom zu vermindern, welcher viel kleiner als der Sättigungsstrom ist.

Aus den Poissonschen Gleichungen der Potentialtheorie konnte nun Langmuir eine Raumladungsbeziehung ableiten, welche sich beim extremen Vakuum experimentell bestätigen lässt.

Berücksichtigen wir nun, dass im Falle des extremen Vakuums wir es mit einem Zustand zu tun haben, bei welchem die *O*-Konzentration des elektronischen Vorganges infolge ihrer Kleinheit praktisch mit dem Metall nicht in Reaktion tritt (s. oben), können wir wie oben den Strom bei Gegenwart von Gasresten als eine Summe $J_1 + J_2$ darstellen, wo J_1 durch den Strom im extremen Vakuum und J_2 durch den Haberschen Reaktionseffekt, welche in diesem Falle natürlich ceteris paribus auch von der angelegten Spannung abhängt, gegeben ist. Der gesamte Raumladungsstrom bei Gegenwart von Gasresten lässt sich somit schreiben:

$$J = KV^{\frac{3}{2}} + J_2, \qquad (27)$$

wo K eine Konstante, V die Anodenspannung und

$$J_1 = KV^{\frac{3}{2}}$$

den Langmuirschen Raumladungseffekt darstellt. Bei kleinen ange-

legten Spannungen kommt, wie bereits ausgeführt ist, weder die Vergiftung von J_1 durch Gasreste, noch J_2 zum Vorschein. Vergrössern wir die angelegte Spannung, so wächst auch J_2. Und so verstehen wir die neutralisierende Wirkung der Gasreste auf die Raumladung, welche auf Stossionisation nicht zurückgeführt werden kann. Es gibt hier ein Gebiet, bei welchem der Raumladungsstrom ceteris paribus wächst mit steigendem Partialdruck der Gasreste.

Steigern wir weiter die angelegte Spannung, so ergeben die Versuche von Langmuir mit Stickstoff vom Partialdruck 0·0025 mm *Hg* und 0·0010 mm *Hg*, dass dabei der Strom zuerst zu- und dann abnimmt mit steigender Spannung, genau so, wie wir es bei passiven Metallen in wässerigen Lösungen an der Anode finden!

Bedenkt man, dass mit steigender Spannung die Raumladung mehr und mehr verschwindet, der Strom steigt und dabei immer mehr Elektronen aus dem Adsorptionsvolumen herausgelockt werden, berücksichtigt man weiter den Umstand, dass dabei grössere und grössere Konzentrationen des Oxydationsmittels (= Massenwirkungsgesetz der elektronischen Reaktion) in Reaktion mit dem Metall treten, so erkennt man (— Verdrängungsprinzip), woher das Sinken des Stromes mit dem Wachsen der angelegten Spannung kommt.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Die Gleichrichtung eines Wechselstromes durch eine elektrolytische Zelle, welche ein passives Metall enthält, kann keineswegs aus der Bestimmung der statischen Charakteristiken in beiden Stromrichtungen erschlossen werden; nur die dynamische Charakteristik ist imstande, über eine solche Gleichrichterwirkung Aufschluss zu geben.

2. Die Schlömilchzelle mit einer dahinter geschalteten Stromquelle ist nicht bloss ein Detektor, sondern gleichzeitig bereits ein Verstärker.

3. Es wurde ein neuer Stromverstärkungseffekt entdeckt.

4. Derselbe lässt sich mit Hilfe des Verdrängungsprinzips voraussagen.

5. Durch den neuen Effekt ist die Wirkung des Schlömilchdetektors als aufgeklärt zu betrachten.

6. Die Potentialdifferenz Elektrode-Vakuum lässt sich genau so

berechnen, wie diejenige einer Zinkelektrode gegenüber einer wässerigen Zinkionenlösung.

7. Die für die Elektrolyse gültigen zwei Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, nämlich der Trägheitssatz und das Verdrängungsprinzip, haben auch ihre volle Gültigkeit bei der Elektronenemission im Vakuum.

8. Die Elektronenemission im Vakuum lässt sich ähnlich wie die Elektrolyse chemisch-kinetisch beschreiben, wobei sich die Abweichungen von der Richardsonschen Beziehung und von der Raumladungsgleichung von Langmuir, welche als Grenzfälle betrachtet werden müssen, aufklären lassen.

(Sonderabdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“, XC. Band, 1. Heft, 1915.)

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff, A. Smits, J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung“ angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1921 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr zweitausendzweihundertachtzig Holländische Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des

Zweckes, zu welchem die Gelder, deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist, benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1920 eingelaufen sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",

A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Amsterdam, Juni 1920.

Mitteilung der Redaktion.

Die Verwaltung der Fondation George Montefiore in Lüttich hat der Redaktion mit der Bitte um Veröffentlichung die Bedingungen für die Bewerbung um den im Jahre 1921 zu erteilenden Preis von 20000 Frank für die beste Originalarbeit auf dem Gebiete der Elektrotechnik mitgeteilt. Der volle Abdruck muss wegen Raummangels unterbleiben; die Bedingungen werden auf Wunsch mitgeteilt.

Bücherschau.

Geschichte der organischen Chemie. I. Bd. Von Carl Graebe. X + 406 S. Berlin, J. Springer 1920. Preis M. 28.—, geb. M. 41.60.

Darstellungen der Geschichte der Chemie werden viel weniger stark als durch das verwendete Material sich durch die Art seiner Verbindung voneinander unterscheiden können. Wohl ist auch hier immer noch die eigentliche „Arbeit", als Durchforschung der Quellen, weiterer Entwicklung fähig; aber dann zeigt sich doch besonders für länger vergangene Zeiten an denjenigen experimentellen Ergebnissen und Ideen, die auch später noch oft benutzt werden, welche man davon bei dem notwendigen Auswahlverfahren für das geschichtliche Buch berücksichtigen muss. Doch selbst bei vollständiger Gleichheit des quellenmässigen Materials kann die Zusammenfassung beinahe soviel verschiedenartige Gesichtspunkte wählen, wie die der politischen oder wirtschaftlichen Geschichte. Von diesen Möglichkeiten sind bisher allerdings nur wenige Wirklichkeit geworden. Der Hinweis mag nur als eine Art Hintergrund dienen, um in ein paar Worten das hier zu besprechende Werk kennzeichnen zu können.

Carl Graebe beabsichtigte, „nicht nur über die Resultate der experimentellen und theoretischen Forschungen, denen in erster Linie die Entwicklung der organischen Chemie zu verdanken ist, Bericht zu erstatten, sondern auch zu zeigen, in welcher Form jene Ergebnisse veröffentlicht wurden". Das eigentlich Historische, mystischer gesagt: der „Zeitgeist", soll also dadurch anschaulich werden, dass seine Träger selbst in ihren Schriften zu Worte kommen. Dabei ist als oberste Einteilung die nach Zeitabschnitten gewählt, so dass, nachdem der erste Abschnitt die Jahre von etwa 1770—1810 umfasste, die sieben folgenden Abschnitte je eins der Jahrzehnte bis zum Ende der in diesem ersten Bande behandelten Zeit, dem Anfang der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, behandeln. Die weitere Zerlegung geschah nach den Stoffgebieten. Diese Vereinigung zwischen Querschnitt und Längsschnitt durch die ganze Geschichte benutzt die Vorzüge jeder der beiden Betrachtungsarten und verringert die Schwierigkeiten, die bei strenger Durchführung jeder einzelnen von ihnen unvermeidlich sind. Freilich musste sich dann der „historische Blick" darin zu erkennen geben, wie die im einzelnen natürlich nicht absolut scharfen Trennungen nach den Jahren vorgenommen und welche Leitgegenstände für die Längsschnitte gewählt wurden. Da erfreut denn an diesem Buche besonders manche neue Zusammenfassung wichtiger Probleme: etwa das Atomgewicht des Kohlenstoffs (24. Kapitel). „Die Entwicklung der Strukturtheorie und die Anwendung graphischer Formeln und Atommodelle" (42. Kap.). „Die Entdeckung der Chlorüberträger" (48. Kap.). Auch das Eingehen auf biochemische Aufgaben (21., 40., 62. Kap.) wird dankbar zu begrüssen sein, wenn auch vielleicht im Kapitel „Die vitalistische Gärungstheorie und die Enzymtheorie" die Erwähnung der späteren Arbeiten von Liebig vermisst würde.

Ausdrücklicher noch als die Theorien werden die Arbeitsweisen hervorgehoben, und manche anderswo selten oder gar nicht erwähnte Abhandlung kommt in neuer Einstellung zu ihrem Rechte. Wer also einen wohlgeordneten und feindurchdachten Bericht über diesen älteren Teil der organischen Chemie sucht, der wird an diesem, allerdings stellenweise nicht leicht lesbaren, im ganzen jedoch sehr klaren Werke grosse Freude haben können.

Dennoch tritt natürlich, und gerade bei der Vollendetheit der sonstigen Zusammenfassung, auch hier die eine Schwierigkeit noch deutlich zutage, die sich auf die Darbietung des Biographischen bezieht. Sie kann nicht die höchsten Anforderungen befriedigen, die doch eben diesem Werke gegenüber geboten sind, da es sie anderweitig so fein erfüllt. Will man ganz scharf urteilen, so müsste man die biographischen Daten störend im Texte und unnötig für die folgenden Berichte über die Arbeiten der Forscher nennen, und sie damit als Fremdkörper kennzeichnen. Die ideale Forderung hiesse dann: Einarbeitung der Lebensgeschichte eines Mannes in diejenige Leistung, die ihm einen Platz in der Geschichte sichert. Aber dass damit viel zu viel gefordert ist, das erkennt man auch an andern Lösungen des Problems, und vor allem recht gründlich bei einem eigenen geschichtlichen Versuche in dieser Richtung.

Ein anderer, und sicherlich viel mehr berechtigter Wunsch beträfe das Register. Wird, wie hier, nur ein Namenregister geboten, so erhält ein solches Werk hinterher zu stark den „persönlichen" Charakter, den es doch im Texte und nach dem Verhältnis zwischen Biographie und Sachbericht nicht hat.

Carl Graebe hat sich mit diesem Werke auf dem Gebiete, das seinen eigenen Forschungen so viel verdankt, als Historiker ein neues grosses Verdienst erworben.

Eduard Färber.

Grundriss der allgemeinen Chemie von Wilh. Ostwald. Sechste Auflage. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1920. Preis geh. M. 30.—, geb. M. 40.—.

Die sechste Auflage ist ein unveränderter Abdruck der fünften, der so rasch nötig wurde, dass eine Umarbeitung nicht möglich war. *C. D.*

Ionentheorie von P. Bräuer. Mathem.-Physikal. Bibliothek. Bd. 38. 51 Seiten mit 9 Figuren. Berlin und Leipzig, B. G. Teubner, 1919. Preis M. 1.—.

Das kleine Heft, welches laut Vorrede „als Einführung in die Ionentheorie für weitere Kreise gedacht ist", enthält eine knappe, sachlich einwandfreie und gut aufgebaute Darstellung der Theorie der Ionen in wässeriger Lösung, unter Einschluss der elektromotorischen Kräfte und des Massenwirkungsgesetzes. Die Lehre von den Gasionen wird nur kurz behandelt.

In Anbetracht des für die jetzige Zeit mässigen Preises kann das Buch Schülern zur Einführung, Studenten als Repetitorium empfohlen werden. *C. D.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmaceuten, Mediziner und Physiker. Begründet von Prof. Dr. F. W. Küster †. Neu bearbeitet von Prof. Dr. A. Thiel. 21. Aufl. Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, 1919. Preis M. 6.—.

Der 20. Auflage des bekannten nützlichen Buches ist im gleichen Jahre die 21. gefolgt. Sie ist wiederum verbessert und erweitert worden. Neu hinzugefügt hat der Herausgeber eine Tafel für Umrechnung von Aräometerskalen (Beaumé und Twaddell) auf rationelle Dichtewerte, ferner eine Tafel der Formelzeichen und Masseinheiten und einen kurzen Auszug der Fehlerrechnungsformeln.

Die Neuauflage bedarf keiner Empfehlung. *C. D.*

Berichtigung

zu der Arbeit von C. v. Rechenberg:

Ulrich Dührings Gesetz usw.

(Vorliegender Band, Seite 154.)

Seite 164, Zeile 21 von oben: $C_6H_4 < {O \atop OH = CHCO}$.

" 164, " 22 " " lies: Schmelzpunkt statt Siedepunkt.

Berichtigung

zu der Arbeit von C. v. Rechenberg und E. Brauer:

Über eine wenig beachtete Fehlerquelle usw.

(Vorliegender Band, Seite 184.)

Seite 184, Zeile 14 von unten lies: Luftpumpe statt Siedepunkt;

" 186, Zeile 7 von unten lies: Pinen statt seinem;

" 189, ist in Zeile 6 bis 9 eine Umstellung vorzunehmen; der Text lautet richtig: Der beobachtet grösste Druckunterschied war 12 mm; es sind aber grössere Unterschiede als 12 mm nicht ausgeschlossen. Im übrigen ist der wahre Sättigungsdruck höher. Er wächst: usw.;

" 214, Zeile 7 von oben lies: Fig. 8 statt Fig. 7. Ferner ist die beistehende Fig. 8 einzufügen.

Fig. 8.

Schliesslich ist am Schlusse der Arbeit folgende Bemerkung anzufügen: Die hier veröffentlichten Versuche wurden in der Physikalisch-chemischen Abteilung und mit den Mitteln der Firma Schimmel & Co. in Miltitz, Bez. Leipzig, ausgeführt.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN
CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE in LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

SECHSUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 42 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1920

E. I
Hei

Ha

Ha

C. I
Ku
A. V

Er

Er

Ju

M
A

A

K

Inhalt des sechsundneunzigsten Bandes.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 28. Oktober 1920.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 4. Dezember 1920.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 23. Dezember 1920.

Kinetik der Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion[1].

Von

E. Abel.

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 20.)

Einteilung.

[1] Anmerkung der Redaktion. Diese Abhandlung sollte ihrer ungewöhnlichen Länge wegen ursprünglich in den geplanten „Ergänzungsheften“ (vgl. Bd. 94, S. 512 erscheinen; infolge äusserer Hindernisse musste sie jedoch an dieser Stelle zum Abdruck kommen.

I. Historische Übersicht.

Die Fähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds, mit Jod zu reagieren, dürfte zuerst von Schönbein beobachtet worden sein. In seinen klassischen „Beiträgen zur näheren Kenntnis des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner“[1]) stellte er fest, dass entgegen der bisherigen Annahme Wasserstoffsuperoxyd und Jod sich nicht gleichgültig zueinander verhalten, sondern wässerige Jodlösung, mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxyd vermischt, sich sofort auf das vollständigste entfärbt; er konstatierte weiterhin, dass beim Übergiessen von fein verteiltem Jod mit Wasserstoffsuperoxyd Gasbläschen (Sauerstoff) und Jodwasserstoffsäure entstehen, wobei ihm als besonders auffallend die Bildung dieser Säure erschien, da diese doch andererseits durch Wasserstoffsuperoxyd unter Jodausscheidung zersetzt werde. Auf dieselbe — „zauberhafte“ — Gegensätzlichkeit hatte schon vorher Lenssen[2]) verwiesen, allerdings in weniger durchsichtiger Form, unter Gegenüberstellung der Vorgänge in alkalischer und saurer Lösung, aber immerhin schon in richtiger Erkenntnis, dass sich, unbeschadet der sich bildenden Zwischenstufen, die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf alkalische Jodlösung in die Form einer H_2O_2–J_2-Reaktion kleiden lässt. In der Tat führt die Vereinigung[3]) der gleichfalls zuerst von Schönbein[4]) untersuchten Reaktion zwischen Hypojodit und Wasserstoffsuperoxyd

$$H_2O_2 + JO' \longrightarrow H_2O + J' + O_2,$$

die in der Folge zur quantitativen Bestimmung von Jod [Lunge[5]), Baumann[6]), Marchlewski[7])] und von Wasserstoffsuperoxyd [Foerster und Gyr[8]), Abel[9])] Verwertung gefunden hat, mit der Hydrolysegleichung des Jods

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + H^{\cdot} + J' \rightleftarrows JO' + 2H^{\cdot} + J'$$

zu

$$J_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2, \tag{1}$$

also zu der von Schönbein entdeckten Reaktion. Abgesehen aber

---

1) Journ. f. prakt. Chemie **84**, 385 (1869).

2) Journ. f. prakt. Chemie **81**, 276 (1860).

3) Vgl. E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 594 (1918).

4) Loc. cit.

5) Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 6 (1890).

6) Zeitschr. f. angew. Chemie **4**, 203 (1891); **5**, 7 (1892).

7) Zeitschr. f. angew. Chemie **4**, 392 (1891); **5**, 205 (1892).

8) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 1 (1903).

9) Monatsh. f. Chemie **28**, 1239 (1907); **34**, 425 (1913).

von diesem bloss formalen Zusammenhang scheint die unmittelbare Reaktion zwischen freiem Jod und Wasserstoffsuperoxyd fast in Vergessenheit geraten zu sein[1]; soweit mir wenigstens in der Literatur bekannt wurde, hat in der Folge[2] nur Baumann[3] bei seinen bereits erwähnten Bemühungen der quantitativen Bestimmung von Jod und — indirekt — von Sauerstoff unter Ausschluss von Titerlösungen den genannten Umsatz sachgemäss beschrieben und ihn auch mit der Begleitreaktion

$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \longrightarrow 2H_2O + J_2 \quad (2)$$

in das richtige Verhältnis gesetzt. Eine hierher gehörige Notiz Péchards[4] ist hinsichtlich der Beobachtung kaum ganz zutreffend, hinsichtlich der Deutung wohl sicher unrichtig. Späterhin ist mir selbst gelegentlich der Aufzeigung der Jodjodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds, als deren spezieller Fall auch die Bredigsche Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds[5] anzusehen ist, die H_2O_2-J_2-Reaktion begegnet[6], und habe ich damals sowohl im Hinblick auf diese selbst, als auf die Rolle, welche sie bei der genannten Katalyse spielt, eine ausführlichere Untersuchung in Aussicht gestellt. Weiterhin findet sich in einer hiernach erschienenen Arbeit von Auger[7] über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodat ein Vermerk über das Verhalten des ersteren zu Jod, der jedoch, wie weiter unten noch zur Erörterung gelangt, infolge offenbar abweichender Versuchsbedingungen die hier behandelte Reaktion nicht berührt. Ihre bisherige Kenntnis scheint sich mithin, soweit ich festzustellen vermochte, in der Tat durch die angegebenen spärlichen Hinweise zu erschöpfen[8].

[1] Nach G. Woker („Die Katalyse" II, S. 360) soll auf Grund obiger Gleichung Wasserstoffsuperoxyd als Absorptionsmittel für Jod Verwendung finden, kann jedoch nach den Ergebnissen vorliegender Untersuchung hierzu gewiss nicht geeignet sein.

[2] Vgl. auch Fairley, Journ. Chem. Soc. 1 (1877), London, der eine Art katalytischer Wirkung des Jods auf H_2O_2 (siehe meine demnächst erscheinende Publikation „Katalytische Studien VII") beobachtet zu haben scheint, Reaktion (1) aber ausdrücklich verwirft; vgl. hierzu auch Brodie, Phil. Trans. 759 (1850); 837 (1862).

[3] Loc. cit.

[4] Compt. rend. **130**, 1705 (1900).

[5] Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 114 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185 (1904).

[6] Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 594 (1908).

[7] Compt. rend. **153**, 1005 (1911).

[8] Anmerkung während der Korrektur: Wasserstoffsuperoxyd und Jod reagieren, wie ich inzwischen fand, unter gewissen, von den Versuchsbedingungen vorliegender Arbeit, soweit ich bisher sehe, stark abweichenden Verhältnissen noch in andersartiger Weise. Hierüber habe ich eine Untersuchung in Angriff genommen, und bitte ich, mich diesen Gegenstand mir vorbehalten zu lassen.

Die Inangriffnahme und die Durchführung vorliegender Untersuchung hat sich aus mannigfachen Gründen persönlicher und sachlicher Natur verzögert, nicht zum mindesten infolge der sich wiederholt ergebenden Notwendigkeit, nach rechnerischer Durcharbeitung bereits als beendet angesehener Versuchsreihen dieselben neuerlich aufzunehmen und den Versuchsumfang solange zu erweitern, bis ein Einblick in der gewünschten Richtung gewonnen war. Dieser gestaltete sich in der Tat dank eigenartiger, in der Folge näher dargelegter Umstände recht schwierig und erforderte die Beibringung experimenteller Daten in einem im allgemeinen sonst wohl kaum erforderlichem Ausmasse. Zur Zeit des Kriegsausbruches war die Arbeit experimentell nahezu abgeschlossen; ihre ausführliche Publikation[1]) musste durch die Kriegsdienstleistung des Verfassers noch einen weiteren, wesentlichen Aufschub erleiden.

II. Versuchsmethoden.

I.

Da die beiden Reaktionen (1) und (2) wechselseitig jene Reaktionsprodukte schaffen, die die Ausgangsstoffe von (2) und (1) sind, so sind beide prinzipiell voneinander nicht zu trennen, verlaufen vielmehr stets simultan in gemeinsamer Lösung. Von Extremen, die praktisch nur (1) bzw. (2) bevorzugen, wird später die Rede sein. Diese Gleichzeitigkeit der beiden Reaktionen, die die Einsicht in den Verlauf von (1) naturgemäss wesentlich erschwert, bedingt offenbar, behufs Kenntnis der momentanen Reaktionslage, im allgemeinen die Notwendigkeit der Beibringung zweier Bestimmungsstücke. Als solche wurden zunächst Wasserstoffsuperoxyd und Jod gewählt, deren Ermittlung ich vorerst in ähnlicher Weise versuchte, wie die von H_2O_2 und Thiosulfat, worüber ich bei früherer Gelegenheit[2]) berichtet habe; nur war hier die Rolle von Titer- und Reaktionslösung vertauscht.

Bezüglich der Einzelheiten sei auf meine seinerzeitige kritische Besprechung dieser Methode verwiesen, welche in gleicher Lösung Jod und Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen erlaubt, und bei richtiger Ausführung zu durchaus richtigen Resultaten führt. Immerhin verlangt sie Vorsicht in ihrer Handhabung und ist nicht ganz frei von

[1]) Die Resultate wurden der Akad. d. Wiss. in Wien am 12. Oktober 1916 vorgelegt (Akad. Anzeiger Nr. 20 [1916]).

[2]) E. Abel, Monatsh. f. Chemie 28, 1239 (1907); 34, 425 (1913).

Zufälligkeiten, die mir — bei der beträchtlichen Undurchsichtigkeit der zur Untersuchung gelangten Kinetik — hier alsbald besser vermieden schienen. Dies konnte in diesem Falle leicht durch getrennte Bestimmung von Jod und Wasserstoffsuperoxyd in gesondert entnommenen Lösungsanteilen geschehen, wodurch das Zusammentreffen von H_2O_2 und Tetrathionat einerseits und von Tetrathionat und Hypojodit andererseits in alkalischer Lösung gänzlich entfiel. Freilich nimmt man hierdurch den Umstand mit in den Kauf, dass die zeitlich zusammengehörigen Werte von Jod und H_2O_2 sich nicht auf gleiche, sondern auf nacheinander entnommene Proben beziehen, doch liess sich diese Fehlerquelle, sofern die zu messende Reaktionsgeschwindigkeit nicht allzu gross war, durch Übung und einzelne kleine Kunstgriffe leicht einschränken. Demgemäss gestaltete sich bei einer Gruppe von Versuchen der Untersuchungsgang wie folgt: Aus einer grösseren Menge Reaktionslösung wurden zu den entsprechenden Zeiten zwei gleich grosse Volumina (im allgemeinen je 50 ccm) möglichst schnell hintereinander[1]) herauspipettiert und unmittelbar in zwei bereitgehaltene Kolben einfliessen gelassen, von denen der eine — erforderlichenfalls — eine so bemessene Menge gekühlter und verdünnter Jodlösung bekannten Titers enthielt, dass sie, vermehrt um das in der Probe enthaltene Jod, mehr als ausreichte, um bei dem darauffolgenden schleunigen Alkali- und nachherigen Säurezusatz das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentbindung zu reduzieren. Der Jodüberschuss wurde zurücktitriert. Hieran schloss sich in üblicher Weise die Jodbestimmung im zweiten Kolben; gelegentliche, nachträgliche Ansäuerung bewies die Abwesenheit von Jodat[2]); im allgemeinen aber geschah der Säurezusatz unmittelbar nach der Probeentnahme, um hierdurch die Geschwindigkeit der H_2O_2–J_2-Reaktion herabzudrücken[3]), während — allerdings weniger radikal — die H_2O_2–HJ-Reaktion durch starke Verdünnung und Abkühlung gestoppt wurde. Wie man leicht übersieht, liegt bei der geschilderten Reihenfolge der Operationen, die zu ihrer Durchführung weniger als eine Minute beanspruchten, der allenfalls mögliche, praktisch aber kaum nennenswerte Fehler in der Richtung eines etwas zu hohen Befundes an Jod und Wasserstoffsuperoxyd. Übrigens wurden, um den Zeitfehler tunlichst auszugleichen, Versuche auch derart ausgeführt, dass

[1]) Bei einiger Übung lassen sich zwei Pipetten auch gleichzeitig aufsaugen; sie waren auf schnellen Abfluss gerichtet.

[2]) Vgl. S. 30.

[3]) Vgl. S. 91 ff.

alternierend nur H_2O_2 und nur Jod ermittelt und die zugeordneten Jod- und H_2O_2-Konzentrationen interpoliert wurden.

In allen Fällen wurde der Gehalt der Ausgangslösungen nach gleicher Methode festgestellt wie bei den zeitlichen Entnahmen, H_2O_2 also nicht nur durch $KMnO_4$, sondern auch jodometrisch bestimmt, vielfach wurden die Anfangskonzentrationen, um die dem Reaktionsfortschritt entsprechenden Konzentrationsdifferenzen möglichst ungetrübt zu erhalten, überdies auch in gesonderten, unmittelbar nach Ingangsetzung der Reaktion entnommenen Proben ermittelt, wobei sich dann der Reaktionsfortschritt direkt aus dem Unterschied der Titrationsergebnisse zu den Zeiten t und Null ergab. — Bezüglich der Temperatur, der benutzten Reagenzien, der Titerlösungen usw. vgl. das S. 14ff. Gesagte.

II.

Die vorstehend verzeichnete Methode war indessen keiner allgemeinen Anwendung fähig, nicht infolge mangelnder Genauigkeit, sondern weil sich nach Durchführung von Versuchsreihen, von denen man bereits einen Einblick in die Kenntnis der Reaktion (1) erwarten durfte, herausstellte, dass ein solcher allein auf dem eingeschlagenen Wege mit hinreichender Genauigkeit nicht zu gewinnen war; vielmehr erforderte, wie die weitere Untersuchung ergab, die Verwickeltheit der obwaltenden Verhältnisse — die Enge des kinetisch zugänglichen Reaktionsgebietes, die unvermeidliche Komplikation der Überlagerung der Reaktion (1) durch (2) und ihr autokatalytischer Ablauf, dem hinwiederum Reaktion (2) entgegenwirkt — die Schaffung von Bedingungen, welche die Autokatalyse, sowie überhaupt die durch den Reaktionsfortschritt selbst bedingte Variation der Ausgangsverhältnisse möglichst einzuschränken erlaubten, eine Massnahme, welche sich durch die zunächst versuchte Extrapolation der zur Zeit t gefundenen Werte auf die Zeit Null, also auf die Anfangsbedingungen, nicht ersetzen liess, und ohne welche, wie sich später zeigte, das eigenartige Reaktionsbild von (1) sich kaum hätte enthüllen lassen. Da nun qualitative Vorversuche gezeigt hatten, dass als Autokatalysatoren sämtliche Reaktionskomponenten des Systems — mit Ausnahme von H_2O_2 und O_2 — fungieren, so war die Kinetik zunächst unter Verhältnissen zu untersuchen, bei denen während des Reaktionsganges sämtliche Komponenten mit Ausnahme von H_2O_2 (und selbstverständlich von Sauerstoff) in ihren Konzentrationen praktisch unverändert, also speziell autokatalytisch unwirksam

blieben. Dies bedingte gegenüber H_2O_2 beträchtlichen relativen Überschuss an allen übrigen Reaktionspartnern; da diese aber, soweit $H^·$- und J'-Ion in Betracht kommen, mit wachsender Konzentration die Geschwindigkeit von (1) — absolut und relativ — derart herabdrücken, dass letztere alsbald nicht mehr messbar wird, so konnte der erforderliche relative Überschuss gegenüber H_2O_2 nicht anders als durch einen starken Unterschuss an letzterem, also bei geeigneter $H^·$- und J'-Konzentration nur durch sehr geringe H_2O_2-Gehalte (durchschnittlich von der Grössenordnung 10^{-3} norm.) erreicht werden.

Diese Sachlage hatte einerseits die Verwendung grosser Reaktionsvolumina zur Folge; denn da unter diesen Umständen die Reaktion aus naheliegenden Gründen am Sauerstoff, dem einzigen Reaktionsteilnehmer, der (1) und nicht auch (2) zugehört, verfolgt wurde, so durften dessen jeweilig entwickelte Mengen, um genaue Resultate zu erzielen, nicht allzu gering sein, musste also bei kleiner H_2O_2-Konzentration das Reaktionsvolumen entsprechend gross genommen werden. Auf der anderen Seite waren Vorkehrungen zu treffen, um den durch die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Reaktionslösung bedingten Gasverlust zu vermeiden; dieser hätte hier offenbar bei den niedrigen H_2O_2-Gehalten Beträge erreichen können, die die Ergebnisse vollständig zu fälschen geeignet gewesen wären; denn da die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser bei 25° und Atmosphärendruck rund 2·8 Volumprozent[1]) beträgt, eine 0·001 norm. H_2O_2-Lösung aber rund nur 1·1 Volumprozent Sauerstoff nach Reaktion (1) zu entbinden vermag, so erkennt man, dass man der Abwesenheit dieser Fehlerquelle von vornherein unbedingt sicher sein musste. Dies liess sich durch vorhergehende Sättigung der Lösung mittels Sauerstoff und Durchführung des Reaktionsverlaufes in Sauerstoffatmosphäre erreichen, wodurch einem Sauerstoffverlust in genannter Richtung bei Ausschluss von Übersättigung kein Spielraum blieb. Gerade letztere aber war bei dem vielfach ausserordentlichen Missverhältnisse zwischen Lösungs- und Gasvolum und bei der starken Neigung des Sauerstoffs zu Übersättigung[2]) besonders zu befürchten; denn die restlose und momentane Entwicklung des nach (1) freigewordenen Gases

[1]) Genauer: 0·02831 Volumen in 1 Volumen Wasser, bezogen auf 0° und 760 mm L. W. Winkler, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 171 [1892]); die Löslichkeitserniedrigung durch Gelöstes ist hierbei nicht berücksichtigt.

[2]) Vgl. z. B. Birkenbach, Untersuchungsmethoden des Wasserstoffsuperoxyds, Margoschessche Sammlung „Chemische Analyse“, Bd. VII, S. 121.

war die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der hier verfolgten kinetischen Methode. Durch ganz besonders heftige Rührung und Zirkulationsbewegung des gesamten Reaktionsvolumens gelang es schliesslich, auch diese anfänglich sehr unliebsamen Störungen zu beseitigen.

Den genannten Gesichtspunkten wurde die Versuchsanordnung anzupassen gesucht, die allerdings bis zu der ihr schliesslich gegebenen Form mehrfache Abänderungen erfuhr.

Von den Zwischenformen seien nur zwei Typen kurz beschrieben, die sich als brauchbar erwiesen. Das Reaktionsvolumen wurde mit durchschnittlich etwa 1 l bemessen. Die Ingangbringung der Reaktion geschah stets durch Zusatz von H_2O_2, der naturgemäss dem erst auf Temperatur- und Volumkonstanz eingestellten, zur Gasmessung zurechtgemachten Gefäss zugefügt werden musste. Ausser der Sauerstoffverfolgung wurde mehrfach auch eine Bestimmung des restlichen H_2O_2 vorgenommen, und zwar durch Messung des aus letzterem mittels des vorhandenen Jods und zugesetzten Alkalis entwickelten Sauerstoffs. Es waren demnach zwei Fallvorrichtungen erforderlich, die zunächst dem bekannten einfachen Mechanismus im V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapparat nachgebildet waren, wie sie übrigens zu gleichem Zwecke auch von Bredig und Walton[1]) zur Untersuchung ihrer Jodionenkatalyse übernommen wurden. Sie waren, wie Fig. 1 (*a* und *b*) zeigt, in dem etwa 30 cm langen, 2 cm breiten Halse eines $1^1/_2$ l fassenden Rundkolbens *A* übereinander in der Weise angeordnet, dass die untere das mit Wasserstoffsuperoxyd, die obere das mit Alkali gefüllte Eimerchen (E_2 und E_1) trug. Zum Hinabgleitenlassen des letzteren mussten beide Fallvorrichtungen gleichzeitig oder nacheinander betätigt werden. Der Kolben war bis zu seinem Halsansatze in einen Thermostaten *T* eingesenkt, der herausragende Hals, zum Schutze vor Temperaturschwankungen mit Asbestpapier *P* dicht umwickelt, war mittels Kautschukstopfens *K* und entsprechender Ausnehmung in einem starken, an seinen Längskanten mit Messingleisten *M* versehenen Holzbrett *B* (15 × 30 cm) befestigt, das unter Vermittlung eines geeignet angebrachten, durch einen Motor angetriebenen Exzenters[1]) zwischen über dem Thermostaten montierten Schienen *F* eine hin und hergehende Gleitbewegung ausführen konnte. Die hierdurch hervorgerufene wellenartige Durchmischung der Reaktionslösung wurde durch eine Anzahl (20—25) auf dem Boden des Kolbens bürstenförmig angeblasener, rund 2 cm langer, scharfkantiger Glasspitzen *Z*

[1]) Vgl. die Versuchsanordnung bei Bredig und Walton, loc. cit.

unterstützt. Die Sättigung mittels Sauerstoffes erfolgte durch das zum Schutze vor den herabfallenden Gläschen E seitlich angebrachte Rohr R_1, während die Ableitung des Gases Rohr R_2 besorgte, das mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches mit der weiter unten beschriebenen Messapparatur verbunden war. Die Anordnung bewährte

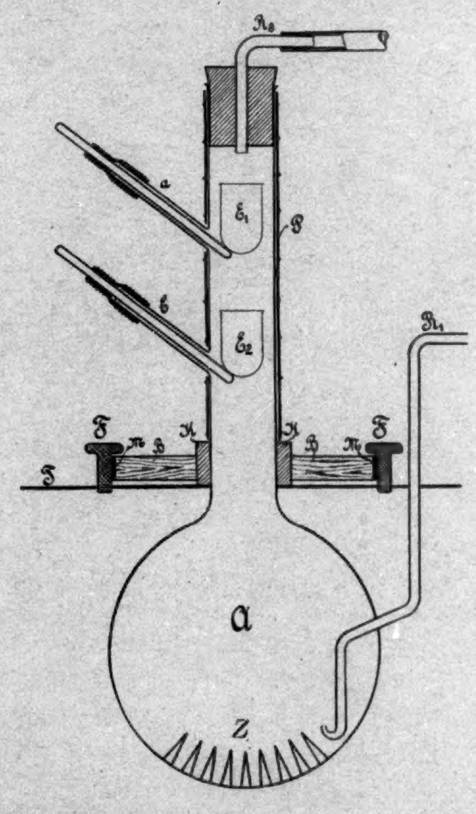


Fig. 1.

sich nicht schlecht, erwies sich aber hinsichtlich des Ausschlusses von Übersättigung doch nicht als verlässlich genug, zumal der erforderlichen sehr schnellen Tourenzahl des Gleitschlittens der Aufbau der Apparatur bei der grossen trägen Masse des Kolbens auf die Dauer nicht gewachsen blieb, und auch der Fallmechanismus, sowie die Temperatur- bzw. Volumkonstanz infolge des unvermeidlichen Heraus-

ragens des Kolbenhalses aus der Thermostatenflüssigkeit zu wünschen übrig liess.

Aus diesen Gründen wurde späterhin das Reaktionsgefäss zunächst auf die durch Fig. 2 gekennzeichnete Gestalt abgeändert. Zur Verwendung gelangten die von der Firma Friedrichs & Greiner, Stützerbach (Thüringen), in den Handel gebrachten dreihalsigen Rundkolben *A* aus „Resistenzglas" mit einem Fassungsraum von 2 l, deren beide

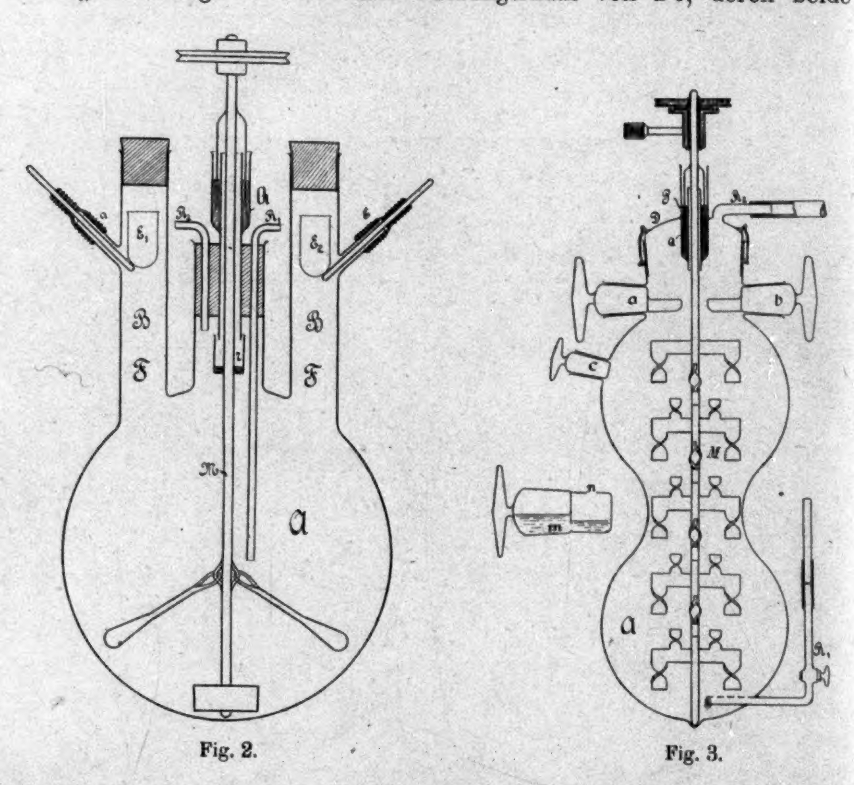


Fig. 2. Fig. 3.

seitliche Stutzen *F* durch mittels breiter Gummischläuche verbundener Ansätze *B* zu je einem Träger für den Fallmechanismus *a* und *b* ausgebildet wurden. Der breite Verschlussstöpsel trug drei Bohrungen, von denen zwei für das Gassättigungs- bzw. Entbindungsrohr R_1 bzw. R_2 dienten, während durch die dritte Bohrung ein Zentrifugalrührer *M* hindurchreichte, dessen Details aus der Figur hinlänglich ersichtlich sind; seine vier[1]), an den Enden zu Tropfen erweiterten, beweglichen

[1]) In der Figur sind bloss zwei Arme gezeichnet.

Arme waren so bemessen, dass sie in der der geeigneten Rotationsgeschwindigkeit entsprechenden Stellung fast bis an die Kolbenwandung reichten; das unten zugeschlossene Schutzröhrchen *r* sollte verhüten, dass etwa überspritzende Tropfen aus dem den gasdichten Abschluss bildenden Quecksilber *Q* in die Reaktionsflüssigkeit hineingeraten könnten. Auch mit dieser Anordnung liessen sich reproduzierbare und durchaus richtige Resultate gewinnen, allerdings auch hier wieder mit der Einschränkung, dass hin und wieder scheinbar glatte Versuche zu unrichtigen Ergebnissen führten; es stellte sich dann jedesmal heraus, dass — wahrscheinlich infolge geringer Stellungs- und Geschwindigkeitsveränderungen des Rührers — die Durchmischung nicht intensiv genug gewesen war, um im ganzen Flüssigkeitsraum Übersättigungen dauernd auszuschliessen.

Hier setzten nun zahlreiche Bemühungen ein, die darauf abzielten, die Bewegung der Flüssigkeit so zu gestalten, dass Übersättigungen selbst geringfügigen Grades als ausgeschlossen gelten durften. Auch hatte es sich gezeigt, dass mit Rücksicht auf den Angriff durch Jod Kautschukteile besser vermieden werden. Von diesem Gesichtspunkte aus gelangte ich schliesslich zu der nachfolgend beschriebenen Apparatenform (Fig. 3), die, wesentlich einfacher als manche der hier übergangenen Zwischenformen, den gestellten Anforderungen durchaus befriedigend entsprach.

Das etwa 32 cm hohe, in seinem zylindrischen Teil etwa 8 cm breite[1]), an zwei Stellen zur Schaffung eines grösseren Rauminhaltes (2 l) kugelförmig erweiterte Reaktionsgefäss wurde in den Thermostaten bis über den eingeschliffenen und mittelst Stahlspiralen fixierten Glasdeckel *D* eingesenkt; letzterer trug das Gasentbindungsrohr R_2, dessen Ansatz zur Verhütung von Tropfenbildung breit gehalten war, sowie den Rührer *M*, dessen Glocke in Quecksilber *Q* tauchte, das mit Paraffinöl *P* überschichtet wurde. Dieses schützte das Quecksilber vor Angriff durch Joddampf, dämpfte seine durch die schnelle Rührung verursachten Erschütterungen und bewährte sich bei der gedrängten Führung der rotierenden Teile auch recht gut als Gleitmittel. Der Rührer bekam die in der Zeichnung ersichtliche Form; er bestrich mit seinen gegenseitig versetzten Schaufel- und spiralförmigen Ansätzen fast den ganzen Zylinder und erzeugte in den Gefässbäuchen eine sehr lebhafte Zirkulation; er erhielt eine doppelte Führung: unten mittelst einer starken Glasspitze, in die das Rührerrohr endete, und die in

[1]) Gelegentlich kam auch eine grössere Type zur Verwendung.

einer in den Gefässboden eingeblasenen Kerbung lief, oben in üblicher Weise durch eine Messinghülse, auf welche die mit dem Rührer fix verbundene, durch einen Motor betriebene Schnurscheibe aufruhte; einzelne, zur Verminderung der Reibung hierbei vorgesehene Details sind aus der Zeichnung zu ersehen. Die Gassättigung erfolgte durch das perforierte Rohr R_1.

Das Gefäss hatte drei Stutzen, einen kleineren *c*, zum Einfüllen bestimmten und mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbaren, und zwei weitere *a* und *b*, in welche leicht drehbare hahnartige Glaskörper eingeschliffen waren, die in schiffchenartige Träger endeten; ihre Ränder waren so umgebogen, dass die auf ihnen ruhenden, für die Einführung von H_2O_2, bzw. Alkali bestimmten Gläschen von den durch die heftige Rührbewegung bis hinaufreichenden Flüssigkeitswellen[1]) nicht weggespült werden konnten, andererseits aber bei einer Drehung der „Hähne" um 180° leicht hinabfielen. Einer von ihnen konnte durch einen anders konstruierten, in Fig. 3 veranschaulichten Glaskörper ersetzt werden; er diente dazu, um eine gewisse, quantitativ nicht scharf begrenzte Menge Alkali in zwei getrennten Portionen in das verschlossene Gefäss einlaufen lassen zu können. Zu diesem Zwecke wurde an dem Schliff ein oben mit einer mässig grossen Öffnung *n* versehener, sonst aber allseitig verschlossener Ansatz angeschmolzen, der mit dem Hohlraum des Hahnes durch ein kleines Loch *m* kommunizierte, das in der die beiden Teile trennenden Scheidewand exzentrisch, und zwar am gegenüberliegenden unteren Rande, angebracht war; bei einer Drehung um 180° entleerte sich bloss die vordere Hälfte durch die Öffnung *n*, während der im hinteren Hahnteil verbleibende Flüssigkeitsrest erst nachträglich nach einer weiteren langsamen Umdrehung um 360° — teilweise — ausfliessen konnte.

Die Flüssigkeitssättigung erfolgte durch Bombensauerstoff, der durch $KMnO_4$ und konzentrierte H_2SO_4 gereinigt, bzw. getrocknet wurde. Der sich entwickelte Sauerstoff wurde durch $CaCl_2$ getrocknet und durch blankes Kupferpulver von etwa mitgerissenem Joddampf befreit; eigens dahin abzielende Versuche lehrten, dass hiervon unter den herrschenden Bedingungen wohl Jod, nicht aber Sauerstoff aufgenommen wurde. Damit bei der oft vielstündigen Versuchsdauer nicht Feuchtigkeit aus dem Reaktionsraum in das Chlorcalciumrohr *h* (Fig. 4) überdestilliere, wodurch die engen Leitungen sich durch Tautropfen leicht

[1]) Um für diese Raum zu schaffen, musste der Gefässinhalt etwa das doppelte des Flüssigkeitsvolumens betragen.

hätten verlegen können, wurde zwischen beide Aggregate eine Spirale *g* aus etwa 1 m langem, sich allmählich zu einer Kapillare von 0·8 mm lumen verengendem Glasrohr zwischengeschaltet, die in ihrer tiefsten Stelle, gleichsam als „Wassersack", eine kugelförmige Erweiterung trug; diese Vorrichtung, die auch einen Wechsel des Chlorcalciums fast unnötig machte, bewährte sich recht gut; die Spirale selbst wurde ab und zu durch einen trockenen, erhitzten Luftstrom getrocknet.

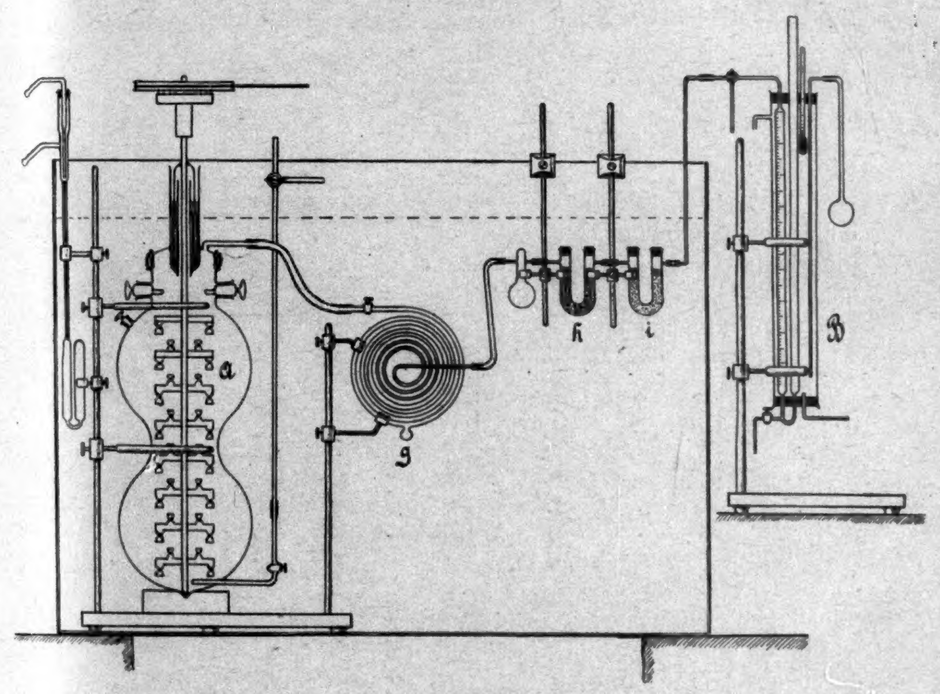


Fig. 4.

Die Messvorrichtung selbst (*B*) bestand in bekannter Weise aus Gasbürette, die mit dem mit Kupfer gefülltem U-Rohr *i* kapillar verbunden war, und aus mit Ablasshahn versehenem Niveaurohr, von gleicher Breite wie die Bürette und, gleichfalls zur Erhöhung der Messgenauigkeit, sich ihr eng anschmiegend. Beide Rohre befanden sich behufs Temperaturbestimmung in einem für Wasserzirkulation eingerichteten, geräumigen Wassermantel. Als Sperrflüssigkeit wurde nach einigem Ausprobieren raffiniertes Paraffinöl gewählt. Dieses hat gegenüber Quecksilber den grossen Vorzug eines geringen spezifischen

Gewichtes und daher einer grösseren Empfindlichkeit gegen kleine Ausschläge; Wasser hätte wegen seiner Löslichkeit für Sauerstoff besondere Vorkehrungen erheischt, ohne Vorteile zu bringen. Gleich dem Reaktionsgefässe und seinem Zubehör waren auch das Spiralrohr und die Röhren für das Chlorcalcium und Kupfer zur Gänze in den Thermostaten eingesenkt. Die gesamte Einrichtung veranschaulicht Fig. 4. Bemerkt sei, dass auch jene Versuche, die mit andersartiger Anordnung ausgeführt waren, vielfach nach der letztgenannten Methode kontrolliert wurden.

Hiernach gestaltete sich die

III. Versuchsdurchführung

wie folgt:

Die Thermostatentemperatur betrug durchwegs 25·0° C. Bei normaler Rührgeschwindigkeit[1]) herrschte, wie ich mich überzeugte, auch innerhalb der Lösung exakt diese Temperatur. Erst bei wesentlich höherer Tourenzahl konnte ich einen geringfügigen Temperaturanstieg von etwa 0·1° konstatieren.

Als Lösungs- und Verdünnungswasser wurde, um in Verfolg früherer Erfahrungen[2]) etwaige Störungen von vornherein auszuschliessen, aus Glasgefässen doppelt destilliertes Wasser benutzt.

Das verwendete Wasserstoffsuperoxyd war Mercksches 30%iges Perhydrol; 1—2 ccm der geeigneten Lösung — unter Umständen auch des unverdünnten Perhydrols selbst — wurden unmittelbar[3]) vor Versuchsbeginn in ein etwa 3 ccm fassendes, etwa 0·2 g schweres Glaseimerchen, dessen ausgezogene Spitze nach dem Einfüllen in einer Stichflamme zugeschmolzen wurde, eingewogen; hieran anschliessend wurde in einer gleichfalls gewogenen Menge der Lösung deren Titer durch auf Sörensensches Salz $(COONa)_2$ gestelltes $KMnO_4$ jedesmal neu bestimmt. Bei Umrechnung des H_2O_2-Gehaltes auf nach Gleichung (1) entwickelbaren Sauerstoff erwies es sich als praktischer, letzteren auf die jeweiligen Druck- und Temperaturverhältnisse zu beziehen, anstatt diesen sowie die abgelesene Sauerstoffmenge auf Normalbedingungen zu reduzieren; hierbei wurden die bekannten Küsterschen Tabellen benutzt.

---

[1]) Vgl. S. 24.

[2]) E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 477 (1913).

[3]) Um sich von zufälligen, zeitlichen Änderungen des Wasserstoffsuperoxyds frei zu machen.

Zur Erzielung der geeigneten $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen, welche, wie vorausgehende, vorläufige Tastversuche zeigten, in Gebiete zwischen etwa 10^{-6} und 10^{-8} liegen mussten, diente in bekannter Weise ein $CH_3COOH—CH_3COONa$-Zusatz; Ausgangsreagenzien waren Kahlbaumscher Eisessig und Natriumacetat „pro analysi mit Garantieschein“; Jod und Jodkalium waren Merckschen Ursprungs („Jod resubl.“; „neutr. KJ pro analysi“).

Die erforderlichen Mengen Ausgangslösungen — mit Ausnahme des Jods[1] — und Verdünnungswassers (im ganzen 1 l) wurden durch einen der Stutzen in das im Thermostaten fix befestigte und durch geeignete Heberverbindungen selbsttätig entleer- und auswaschbare Reaktionsgefäss einpipettiert; um für 25° volle Sättigung an Sauerstoff zu erhalten, wurde diese unter Kühlung (10—12° C.) vorgenommen, wobei der Zu- und Abfluss des Kühl- und Thermostatenwassers — letzteres in einem gesonderten Reservoir auf nahe 25° C. vorgewärmt — gleichfalls automatisch erfolgte. Nach etwa einstündigem Einleiten des Gases, das unter Abschluss[2] der weiteren, dauernd unter Sauerstofffüllung gehaltenen Apparatur auf einem Nebenwege abgeführt wurde, wurde die entsprechende Jodlösung zugefügt, in einer entnommenen Probe von 50 ccm — bei gesättigten Lösungen nach Abfiltration durch Glaswolle — der Jodgehalt durch Thiosulfat bestimmt[3], die Einfüllröhrchen auf die Träger aufgesetzt, die Stutzen geschlossen, der Thermostat mit vorgewärmtem Wasser bis zum Niveau voll beschickt und entzündet, und hierauf zur Verdrängung der Luft noch ein langsamer Sauerstoffstrom durch das Reaktionsgefäss geleitet, wodurch der Partialdruck des Sauerstoffs über der Lösung auf eine Atmo-

---

[1] Um Verflüchtigungsverlust zu vermeiden, wurde Jod in einem möglichst späten Stadium der Versuchsvorbereitung zugesetzt. Zur Sättigung dieser geringen Flüssigkeitsmenge war der im restlichen, grossen Volumen — gegenüber dessen Löslichkeit bei 25° — überschüssig vorhandene Sauerstoff mehr als hinreichend.

[2] Dies geschah, um Feuchtigkeit von den kapillaren Verbindungsleitungen möglichst fern zu halten.

[3] Wo die Ausgangsverhältnisse die Bildung von Jodat nicht von vornherein ausschlossen, wurde dessen Betrag auf Grund der bekannten Gleichgewichtsbedingungen [Luther und Sammet, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 293 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 641 (1905)] bewertet; im Rahmen vorliegender Versuche war dieses Ausmass, auch abgesehen von der ausserordentlichen Langsamkeit seiner Einstellung (E. Abel, Nernst-Festschrift, Halle **1912**, S. 1), in keinem Falle zu berücksichtigen; vgl. auch S. 30. Auch auf Gegenwart von unterjodiger Säure, die sich durch eine Differenz der Thiosulfattitration mit und ohne vorhergehende Ansäuerung verraten musste [Foerster und Gyr, loc. cit.; E. Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 395 (1912)], wurde geachtet; sie kam praktisch nirgends in Betracht.

sphäre, also auf den Druck, unter welchem die Sättigung erfolgte, gebracht wurde, und so deren Bestehen unabhängig von der heftigen Durchwirbelung der Flüssigkeit gewährleistet war. Sodann wurde nach Auffüllung der Messbürette auf den Teilstrich Null diese durch geeignete Stellung der Hahnverbindungen mit dem Reaktionsgefäss in Verbindung gesetzt und die Rührung begonnen. Nach Einstellung des Temperatur- und Gasgleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Gasraum, dem naturgemäss das vollständige Entweichen des gelösten Sauerstoffüberschusses vorangehen musste[1]), wurde die Reaktion mittels Drehung des eingeschliffenen Trägers durch Einfallen des H_2O_2-Röhrchens eingeleitet; dieses wurde vom Rührer sofort ergriffen und zerdrückt. Da aber immerhin bis zum normalen Beginn der Reaktion einige Sekunden verstreichen konnten, wurde unter Umständen der Nullpunkt der Zeit aus den Anfangsablesungen extrapoliert, bzw. die Reaktionsdauer von der ersten (oder zweiten) Ablesung an gezählt[2]); zur Messung diente eine Stoppuhr mit Fünftelsekundenteilung.

Bei Verfolgung des Volumens des entwickelten Gases wurde — auch zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit — Sorge getragen, die Niveaubürette unter Anlehnung an die jeweilige Geschwindigkeit der Sauerstoffentbindung derart zu entleeren, dass das Paraffinöl in beiden Röhren dauernd auf gleicher Höhe stand, der Sauerstoff also unter konstantem (Atmosphären-) Druck entwich, der gleich der Temperatur des Wassermantels registriert wurde; eine Zirkulation in letzterem erwies sich bei gleichmässig temperiertem Arbeitsraum nicht als vorteilhaft.

In Fällen, in denen überdies der zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydgehalt bestimmt werden sollte[3]), trat auch der zweite Träger in Funktion; dabei verfolgte die S. 12 beschriebene Ausführung den Zweck, den durch den ersten Alkalizusatz erhaltenen Befund durch einen zweiten zu kontrollieren; denn da einerseits die durch die Zumischung und Reaktion der konzentrierten Lauge[4]) entstehende Wärme einen unerwünschten Temperatur-

---

[1]) Die Einstellungskonstanz wurde erst dann als vorhanden betrachtet, wenn das Niveau im Messrohr durch mindestens 15 Minuten keine Änderung aufwies.

[2]) Hier und da wurde innerhalb der extrapolationsgemäss zulässigen Grenzen der Zeitanfangspunkt so verlegt, dass gewisse, offensichtlich durch die Unsicherheit über dessen Lage bedingte, geringfügige anfängliche Störungen in Wegfall kamen.

[3]) Siehe S. 40.

[4]) Der Alkalizusatz (einige wenige ccm konz. $NaOH$, gelegentlich — zur Erzielung eines kleineren Flüssigkeitsvolumens — $LiOH$) wurde so bemessen, dass er für die Neutralisierung der Essigsäure sowie für die Bildung der erforderlichen Menge Hypojodid aus Jod, das gegenüber H_2O_2 stets im Überschuss zugegen war, hinreichte.

anstieg veranlasste, dessen Rückgang vor der Volumablesung abgewartet werden musste, und andererseits infolge der Konkurrenz der Wasserstoffsuperoxyd-Hypojodit- mit der Hypojodit-Jodatreaktion durch zufällige Umstände immerhin ein Anteil des H_2O_2 der Zersetzung hätte entgehen können[1]), so erschien die Sicherstellung des erhaltenen Ergebnisses durch einen weiteren Zusatz[2]) von Alkali wünschenswert, indem dieser auf dem Wege weiterer Hypojoditbildung einen etwa noch vorhandenen H_2O_2-Rest durch neuerliche Sauerstoffentbindung hätte verraten müssen.

IV. Versuchskontrolle.

Eine solche war nicht allein zur Beurteilung der Anordnung, sondern auch innerhalb des weiteren Arbeitsganges erforderlich, um sich des Bestandes aller der im vorigen Kapitel angeführten Versuchserfordernisse fortlaufend zu vergewissern. Sie erfolgte in einfacher Weise an der Hand der Bredigschen Jodionenkatalyse[3]), deren Verlauf[4])

$$k_2' = \bar{k}_2[J'] = \frac{2{\cdot}3}{t} \log \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} - x},$$

an dem sich entwickelten Sauerstoff (x ccm) verfolgt, die im vorliegenden Falle besonders heiklen Voraussetzungen für unverzögerte und quantitative Gasentbindung prüfen liess; $\bar{k}_2$ wurde von Bredig und Walton — unter Berücksichtigung der Dissoziation des Jodids (KJ, NaJ, NH_4J) — im Mittel zu 1·46 (25° C.) gefunden; ihr Zahlenwert bewegte sich zwischen 1·41 und 1·51. Auf gleichem Wege wurde auch die Mindesttourenzahl ermittelt, die den Ausschluss örtlicher und zeitlicher Übersättigungen mit Sicherheit zu gewährleisten vermochte; orientierende Versuche, die hier übergangen seien, zeigten, dass diese Tourenzahl in der Gegend von 1000 pro Minute gelegen war; Tabellen 1—4 geben die Ablesungen bei eben noch nicht genügender (880 und

[1]) E. Abel, loc. cit.

[2]) Diesfalls wurde durch geeignete Drehung des Schiffchens (vgl. S. 12) der erste Zusatz so bemessen, dass er wohl zur Zersetzung des gesamten Wasserstoffsuperoxyds, nicht aber zur Überführung des gesamten Jods in Hypojodit ausreichte.

[3]) Loc. cit.

[4]) Der Katalysegleichung entsprechend, ist — verglichen mit Reaktionsgleichung (1) — die Anfangskonzentration von H_2O_2, ausgedrückt in Kubikzentimentern entwickelbaren Sauerstoffs, gleich $\frac{a}{2}$.

920 Touren pro Minute; Tab. 1 und 2) und bei bereits hinreichend schneller Tourenzahl (1000 Touren pro Minute; Tab. 3), deren weitere Steigerung (auf 1200 Touren pro Minute; Tab. 4) sich bereits als einflusslos erwies. Eben noch vorhandene Übersättigungsmöglichkeit drückt sich durch einen Anstieg der dem richtigen Werte zustrebenden Geschwindigkeitskonstante aus, indem mit fortschreitender Reaktion die

Tabelle 1.
Tourenzahl: 880.

t	x	$0{\cdot}434\,k_2'$
1	0·4	—
2	1·25	0·0236
3	2·15	0·0250
4	3·1	0·0266
5	3·95	0·0270
6	4·75	0·0273
7	5·5	0·0276
8	6·3	0·0283
9	6·95	0·0283
10	7·55	0·0283
11	8·25	0·0290
12	8·85	0·0294
13	9·4	0·0296
14	9·85	0·0266
15	10·35	0·0299
16	10·85	0·0303
17	11·25	0·0304
18	11·6	0·0304
20	12·3	0·0307
22	12·9	0·0310
24	13·35	0·0307
27	13·9	0·0305
30	14·35	0·0301
34	15·0	0·0312
38	15·35	0·0309
43	15·75	0·0318
51	16·1	0·0321

Tabelle 2.
Tourenzahl: 920.

t	x	$0{\cdot}434\,k_2'$
1	0·5	—
1·5	1·4	0·0250
2·5	3·2	0·0258
3	4·15	0·0267
4	6·0	0·0277
5	7·75	0·0283
6	9·4	0·0287
7	11·0	0·0292
8	12·5	0·0296
9	13·95	0·0301
10	15·25	0·0303
11	16·4	0·0303
12	17·45	0·0303
13	18·5	0·0305
14	19·5	0·0307
15	20·35	0·0307
16	21·25	0·0309
17	22·0	0·0309
18	22·85	0·0314
19	23·55	0·0315
20	24·25	0·0318
21	24·9	0·0321
22	25·45	0·0322
23	25·95	0·0323
24	26·4	0·0323
25	26·95	0·0328
27	27·75	0·0332
29	28·45	0·0335
31	29·15	0·0344

der Entwicklung entgehenden Sauerstoffbeträge jeweils geringfügiger werden.

Für die vorangeführten, sowie für alle folgenden Tabellen, soweit sich die bezüglichen Versuchsanfangsbedingungen in eine einheitliche Form bringen lassen, finden sich diese letzteren, der Raumersparnis halber, in nachstehender **Zusammenstellung** (S. 20—23) vereinigt; hierin, bzw. in den Tabellen bedeutet p den herrschenden Luftdruck in Millimeter *Hg*-Säule, τ die Celsiustemperatur des Wassermantels der

Messbürette, n die Anfangskonzentration an H_2O_2 in Äquivalenten pro Liter, a die hiernach nach Reaktion (1) verfügbaren Sauerstoffmengen in ccm, unter Berücksichtigung des Reaktionsvolumens und bezogen auf p mm und τ^0 C., (J_2) die (analytische) Konzentration an Gesamtjod in Äquivalenten pro Liter, $[J_2]$, $[J_3']$ und $[J']$ die hieraus und der Konzentration an Gesamtjodid (KJ) unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades α auf Grund der Konstante K_J (vgl. S. 31) des Trijodion-

Tabelle 3.
Tourenzahl: 1000.

t	x	$0.434\,k_2'$
1	0·85	—
2	1·85	(0·029)
3	2·95	(0·0315)
4	4·1	0·0339
5	5·0	0·0337
6	5·9	0·0329
7	6·55	0·0330
8	7·2	0·0326
9	7·8	0·0321
10	8·45	0·0324
11	8·95	0·0320
12	9·55	0·0324
13	10·1	0·0327
14	10·65	0·0332
15	11·05	0·0331
17	11·8	0·0331
19	12·4	0·0327
21	13·05	0·0333
23	13·55	0·0335
	Mittel[1]:	0·0329
	$k_2' = 0·0756$	$\bar{k}_2' = 1·69$

Tabelle 4.
Tourenzahl: 1200.

t	x	$0.424\,k_2'$
1	0·9	—
3·5	3·3	(0·0285)
4·5	4·4	0·0309
5·5	5·3	0·0313
6·5	6·2	0·0320
7·5	7·0	0·0323
8·5	7·7	0·0323
9·5	8·35	0·0323
10·5	9·0	0·0325
11·5	9·65	0·0330
12·5	10·15	0·0329
14	10·75	0·0323
14·5	11·15	0·0333
16	11·6	0·0324
18	12·45	0·0331
20	13·05	0·0330
23	13·65	0·0320
25	14·2	0·0327
	Mittel:	0·0324
	$k_2' = 0·0745$	$\bar{k}_2' = 1·67$

gleichgewichts berechneten Konzentrationen an freiem Jod, Trijodion und Jodion in Molen pro Liter (vgl. S. 33), $[H^{\cdot}]$ die aus dem Gehalte an Essigsäure (CH_3COOH) und Natriumacetat (CH_3COONa) (vgl. S. 33) sich ergebende Wasserstoffionenkonzentration, t die Zeit in Minuten, gezählt von dem Einwurfe des H_2O_2-Röhrchens, $\bar{t}$ die Zeit (in Minuten), gerechnet von dem der Berechnung zugrundegelegten Zeitnullpunkte (vgl. S. 16), schliesslich $\bar{a}$ die dem letzteren Zeitmoment zugeordneten, nach Reaktion (1) entwickelbaren, x die zur Zeit t bei p mm Druck und τ^0 C. abgelesenen und $\bar{x}$ die während $\bar{t}$ Minuten ent-

[1]) Die geklammerten Werte sind hier wie im folgenden bei der Mittelwertbestimmung nicht berücksichtigt.

Zusammenstellung der Versuchsanfangsbedingungen.

Tab.	p	τ	H_2O_2 n	H_2O_2 a	(J_2)	(KJ)	(CH_3COOH)	(CH_3COONa)	α	α'	$K_J \cdot 10^8$	$[H^{\cdot}] \cdot 10^7$	$[J_2]$	$[J_3']$	$[J']$	$t-\bar{t}$	$x-\bar{x}$	Δx_2	δ	$\bar{a}$
1 [4]	743	21	0·00267	33·0	—	0·05	—	—	0·895	—	—	—	—	—	0·0447	1	0·4	0·4	—	32·2
2 [4]	746	17	0·00550	65·2	—	0·05	—	—	0·895	—	—	—	—	—	0·0447	1	0·5	1·0	0·5	63·2
3 [4]	750	20	0·00269	32·8	—	0·05	—	—	0·895	—	—	—	—	—	0·0447	1	0·85	0·85	—	31·1
4 [4]	744	21	0·00272	33·6	—	0·05	—	—	0·895	—	—	—	—	—	0·0447	1	0·9	0·9	—	31·8
5 [4]	759	21·5	0·00393	47·6	—	0·05	—	—	0·895	—	—	—	—	—	0·0447	1	1·2	1·2	—	45·2
6	747	18·5	0·00213	24·7	0·261	0·270	0·004	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 [5]	750	21	0·01544	94·4	—	0·10	—	—	0·865	—	—	—	—	—	0·0865	1	4·8	4·8	—	84·8
9 I	—	—	—	—	0·00245	0·0005	0·040	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 II	—	—	—	—	0·00383	0·0020	0·010	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 III	—	—	—	—	0·295	0·300	0·010	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 IV	—	—	—	—	0·0999	0·195	0·006	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 V	—	—	—	—	0·00382	0·010	0·040	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 VI	—	—	—	—	0·00483	0·005	0·140	0·40	—	0·665	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	743	22	0·023	270·0	0·00325	0·0080	0·120	0·40	0·95	0·665	1·41	81·3	0·000285	0·00127	0·00632	—	—	—	—	—
11	750	23·5	0·00125	14·65	0·01330 [1]	0·0120	0·120	0·40	0·935	0·665	1·40	81·3	0·00117	0·00512	0·00610	3	0·5	0·35	—	13·8
12	751	36	0·00460	54·2	0·01180	0·0390	0·010	0·40	0·903	0·665	1·38	6·77	0·00235	0·00512	0·0301	0·6 [2]	—	—	—	—
13	762	19·5	0·00183	20·8	0·0490	0·057	0·010	0·40	0·89	0·665	1·39	6·77	0·00098	0·0209	0·0298	0·75 [2]	—	—	—	—
14	750	21	0·00560	65·0	0·0493	0·093	0·010	0·40	0·87	0·665	1·36	6·77	0·00048	0·0210	0·0597	1	0·5	1·3	0·5	62·7
15	739	18·5	0·00245	28·5	0·01310 [1]	0·135	0·010	0·40	0·86	0·665	1·27	6·77	0·00114	0·0550	0·0612	1·5	0·6	1·0	1·7	25·2
16	748	24·5	0·00480	56·6	0·0490	0·170	0·006	0·40	0·85	0·665	1·27	4·07	0·00021	0·0206	0·1235	0·5	—	1·4	0·4	54·8
17	756	23	0·00328	38·15	0·1000	0·195	0·006	0·40	0·84	0·665	1·32	4·07	0·00045	0·0415	0·122	0·45 [2]	—	—	—	—
18	750	25·5	0·00177	20·9	0·198	0·245	0·006	0·40	0·83	0·665	1·27	4·07	0·00085	0·0814	0·1215	0·5	—	0·5	0·5	19·9
19	749	26·3	0·00505	59·0	0·0490	0·170	0·010	0·40	0·85	0·665	1·27	6·77	0·00021	0·0206	0·1235	1	—	2·95	0·3	55·75
20	758	19·5	0·00316	36·0	0·296 [1]	0·300	0·010	0·40	0·825	0·665	1·11	6·77	0·00107	0·121	0·126	0·75	0·7	1·0	—	34·3
22	757	20·5	0·00111	12·8	0·00454	0·0034	0·006	0·40	0·96	0·665	1·46	4·07	0·00094	0·00128	0·00199	0·5	1·9	—	—	10·9
23	756	21·5	0·00114	13·1	0·00387	0·0045	0·006	0·40	0·96	0·665	1·44	4·07	0·000605	0·00128	0·00304	0·5	0·9	—	—	12·2
24	753	22	0·00132	15·3	0·00325	0·0080	0·006	0·40	0·95	0·665	1·41	4·07	0·000285	0·00127	0·00633	1	0·95	—	—	14·35
25	750	23·5	0·00136	15·9	0·00311	0·0120	0·006	0·40	0·935	0·665	1·40	4·07	0·00018	0·00129	0·01000	1	1·05	—	—	14·85
26	749	19·5	0·00162	18·7	0·0492	0·057	0·006	0·40	0·89	0·665	1·39	4·07	0·00098	0·0209	0·0298	1	1·8	0·2	—	16·7
27	751	20·5	0·00430	49·8	0·0496	0·093	0·006	0·40	0·87	0·665	1·36	4·07	0·00048	0·0210	0·0597	0·2 [2]	—	—	—	—
28	750	22	0·00131	15·3	0·00458	0·0034	0·012	0·40	0·96	0·665	1·45	8·13	0·00095	0·00128	0·00198	0·5	1·35	—	—	13·95
29	749	24	0·00126	14·8	0·00387	0·0045	0·012	0·40	0·96	0·665	1·44	8·13	0·000605	0·00128	0·00304	1	1·5	—	—	13·3
30	757	23	0·00138	16·0	0·00323	0·0080	0·012	0·40	0·95	0·665	1·41	8·13	0·00028	0·00127	0·00635	1	0·15	—	—	15·85
31	743	21	0·00180	21·1	0·00317	0·0120	0·012	0·40	0·935	0·665	1·40	8·13	0·000185	0·00131	0·00990	1	0·6	—	—	20·5
32	755	19	0·000805	9·3	0·00546	0·0040	0·020	0·40	0·955	0·665	1·44	13·55	0·00105	0·00161	0·00222	1	0·7	—	—	8·6
33	755	17·5	0·00100	11·4	0·00468	0·0050	0·020	0·40	0·95	0·665	1·43	13·55	0·00070	0·00158	0·00320	1	0·6	—	—	10·8
34	749	18	0·00637	73·8	0·00365	0·0180	0·020	0·40	0·93	0·665	1·39	13·55	0·00014	0·00157	0·01525	1	0·4	0·8	—	72·6

35 [4]	β=0·907 [3]		0·00358	44·2	0·0490	0·057	0·020	0·40	0·89	0·665	1·39	13·55	0·00098	0·0209	0·0298	5	6·0	6·0	—	38·2
36	744	25	0·00335	39·8	0·00389	0·0045	0·024	0·40	0·96	0·665	1·44	16·3	0·00061	0·00130	0·00302	0·5	0·6	—	—	39·2
37	752	26	0·00391	45·8	0·00324	0·0080	0·024	0·40	0·95	0·665	1·40	16·3	0·00028	0·00127	0·00633	1	0·5	—	—	45·3

35[4]	β=0.907[3]		0.00358	44.2	0.0490	0.057	0.020	0.40	0.89	0.665	1.39	13.55	0.00098	0.0209	0.0298	5	6.0	6.0	—	38.2
36	744	25	0.00335	39.8	0.00389	0.0045	0.024	0.40	0.96	0.665	1.44	16.3	0.00061	0.00130	0.00302	0.5	0.6	—	—	39.2
37	752	26	0.00391	45.8	0.00324	0.0080	0.024	0.40	0.95	0.665	1.40	16.3	0.00028	0.00127	0.00633	1	0.5	—	—	45.3
38	753	19	0.00134	15.35	0.00383	0.0100	0.024	0.40	0.94	0.665	1.40	16.3	0.000275	0.00154	0.00785	—	—	—	—	—
39	753	20.5	0.00558	64.4	0.00319	0.0120	0.024	0.40	0.935	0.665	1.40	16.3	0.000185	0.00131	0.00990	0.5	0.2	0.2	—	64.0
40	750	16.5	0.00101	11.65	0.00485	0.0050	0.040	0.40	0.955	0.665	1.43	27.1	0.00074	0.00161	0.00316	1	0.5	—	—	11.15
41	740	19	0.0144	160.0	0.00382	0.0100	0.040	0.40	0.94	0.665	1.40	27.1	0.000275	0.00154	0.00785	2	1.5	1.5	—	157.0
42	746	24	0.0528	622.0	0.00382	0.0100	0.040	0.40	0.94	0.665	1.40	27.1	0.000275	0.00154	0.00785	—	—	—	—	—
43	758	19.5	0.00533	61.0	0.0490	0.057	0.040	0.40	0.89	0.665	1.39	27.1	0.00098	0.0209	0.0298	5	1.7	6.5	—	52.8
44	754	23.5	0.00371	43.2	0.00456	0.0034	0.060	0.40	0.96	0.665	1.45	40.6	0.00094	0.00129	0.00198	1	1.2	—	—	42.0
45	746	21.5	0.00830	97.0	0.00390	0.0045	0.060	0.40	0.96	0.665	1.44	40.6	0.00061	0.00129	0.00303	1	1.0	—	—	96.0
46	743	26	0.0225	268.0	0.00307	0.0080	0.060	0.40	0.95	0.665	1.41	40.6	0.000265	0.00120	0.00639	0.5	0.4	0.4	—	267.2
47	744	26	0.0279	332.6	0.00314	0.0120	0.060	0.40	0.935	0.665	1.40	40.6	0.000183	0.00130	0.00993	1	0.9	3.6	—	328.1
48	751	21	0.00665	77.0	0.00520	0.0036	0.120	0.40	0.96	0.665	1.45	81.3	0.00107	0.00147	0.00199	1	0.7	—	—	76.3
49	749	19.5	0.00530	61.4	0.00393	0.0045	0.120	0.40	0.96	0.665	1.44	81.3	0.000615	0.00130	0.00302	1	0.25	—	—	61.15
50	751	20	0.0319	369.0	0.00320	0.0120	0.120	0.40	0.935	0.665	1.40	81.3	0.000187	0.00132	0.00990	1	0.1	—	—	368.9
54	754	24	0.00046	5.4	0.01285[1]	0.0120	0.005	0.40	0.935	0.665	1.40	3.38	0.00111	0.00496	0.00625	0.5	0.9	—	—	4.5
55	746	19	0.00061	7.1	0.02000[1]	0.0200	0.005	0.40	0.925	0.665	1.39	3.38	0.00111	0.00820	0.01020	0.5	0.7	—	—	6.4
56	742	19	0.000937	10.9	0.1910[1]	0.202	0.005	0.40	0.84	0.665	1.21	3.38	0.00106	0.0793	0.0905	0.75	0.6	0.2	0.1	10.0
57	744	20.5	0.00118	13.85	0.2985[1]	0.300	0.005	0.40	0.825	0.665	1.11	3.38	0.00109	0.122	0.125	0.5	0.25	0.15	—	13.35
58	747	17	0.00097	11.15	0.1120[1]	0.0100	0.010	0.40	0.94	0.665	1.40	6.77	0.00113	0.00420	0.00520	0.5	0.4	—	—	10.75
59	753	18.5	0.00114	13.05	0.01950[1]	0.0100	0.010	0.40	0.925	0.665	1.39	6.77	0.00107	0.00803	0.0104	0.5	0.45	—	0.05	12.55
60	757	19	0.00124	14.2	0.03170[1]	0.0320	0.010	0.40	0.91	0.665	1.37	6.77	0.00116	0.0133	0.0158	0.5	0.3	—	—	13.9
61[4]	743	25	0.00225	26.3	0.0940[1]	0.100	0.010	0.40	0.865	0.665	1.31	6.77	0.00111	0.0397	0.0467	0.5	0.3	0.2	—	25.8
62	748	21	0.01152	13.4	0.00962[1]	0.0080	0.020	0.40	0.947	0.665	1.42	13.55	0.00117	0.00344	0.00414	1	0.7	—	—	12.7
63	747	23	0.000778	9.1	0.01266[1]	0.0120	0.020	0.40	0.935	0.665	1.40	13.55	0.00109	0.00490	0.00632	1	0.65	0.05	—	8.4
64	758	18	0.00104	11.9	0.01635[1]	0.0160	0.020	0.40	0.93	0.665	1.39	13.55	0.00110	0.00657	0.00830	1	0.4	0.1	—	11.4
65	758	17.5	0.00128	14.55	0.0307[1]	0.0320	0.020	0.40	0.91	0.665	1.36	13.55	0.00110	0.01295	0.01610	1	0.15	—	0.4	14.0
66	753	18	0.00261	29.85	0.0946[1]	0.100	0.020	0.40	0.865	0.665	1.31	13.55	0.00113	0.0399	0.0465	1	0.35	0.35	—	29.15
67	746	19.5	0.00333	38.7	0.301[1]	0.300	0.020	0.40	0.825	0.665	1.11	13.55	0.00109	0.123	0.1245	2	0.9	5.5	0.1	32.2
68	748	19.5	0.00325	36.9	0.02020[1]	0.0200	0.040	0.40	0.928	0.665	1.39	27.1	0.00113	0.00830	0.0101	0.5	—	—	0.5	36.4
69	749	19	0.00315	36.4	0.03080[1]	0.0320	0.040	0.40	0.91	0.665	1.37	27.1	0.00111	0.0130	0.0161	1	0.4	0.4	—	35.6
70	744	16.5	0.00447	51.4	0.0607[1]	0.0640	0.040	0.40	0.885	0.665	1.35	27.1	0.00114	0.0259	0.03075	1	0.35	0.6	—	50.45
71	731	21	0.00427	50.8	0.1940[1]	0.200	0.040	0.40	0.84	0.665	1.21	27.1	0.00111	0.0805	0.0875	2	0.3	6.8	0.4	43.3
73	747	21	0.00074	8.6	0.04906	0.0570	0.0030	0.40	0.89	0.665	1.39	2.03	0.00098	0.0209	0.0298	0.75	1.6	—	—	7.0
74	754	19	0.000986	11.3	0.04906	0.0570	0.0040	0.40	0.89	0.665	1.39	2.71	0.00098	0.0209	0.0298	1	1.4	—	—	9.9
75	760	18.5	0.00157	17.85	0.04940	0.0570	0.0080	0.40	0.89	0.665	1.39	5.42	0.00098	0.0209	0.0298	0.5	—	—	—	—
76	756	23	0.00424	49.1	0.04890	0.0570	0.0175	0.40	0.89	0.665	1.39	11.8	0.00098	0.0209	0.0298	1	0.8	0.55	-	47.75
77	755	18.5	0.00453	51.8	0.04940	0.0570	0.0223	0.40	0.89	0.665	1.39	15.1	0.00098	0.0209	0.0298	—	—	—	—	—
78	755	20	0.00512	59.0	0.04950	0.0570	0.030	0.40	0.89	0.665	1.39	20.3	0.00098	0.0209	0.0298	—	—	—	—	—

[1]) Mit Jod gesättigt; Jod Bodenkörper. [2]) Graphisch extrapoliert. [3]) Temperatur und Druck wurden in den Protokollen versehentlich nicht eingetragen, wohl aber der Reduktionsfaktor β. [4]) Reaktionsvolumen 1000 ccm. [5]) Reaktionsvolumen 500 ccm.

Zusammenstellung der Versuchsanfangsbedingungen (Fortsetzung).

Tab.	p	τ	H_2O_2 n	H_2O_2 a	(J_2)	(KJ)	(CH_3COOH)	(CH_3COONa)	α	α'	$K_J\cdot10^3$	$[H^{\cdot}]\cdot10^7$	$[J_2]$	$[J_3']$	$[J']$	$t-\bar{t}$	$x-\bar{x}$	Δx_2	δ	$\bar{a}$
79	761	22	0·00546	65·6	0·04940	0·0570	0·050	0·40	0·89	0·665	1·39	33·8	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
80	758	23	0·00589	68·3	0·04870	0·0570	0·100	0·40	0·89	0·665	1·39	67·7	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
81	763	24	0·00565	65·3	0·04910	0·0570	0·150	0·40	0·89	0·665	1·39	101·5	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
82	749	25	0·00610	72·0	0·04840	0·0570	0·400	0·40	0·89	0·665	1·39	271	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
84 I	750	20	0·000657	7·6	0·00238	0·00025	0·040	0·40	0·985	0·665	1·52	27·7	0·001086	0·000102	0·000144	0·5	—	—	—	—
84 II	751	19	0·00074	8·55	0·00238	0·00025	0·120	0·40	0·985	0·665	1·52	81·3	0·001086	0·000102	0·000144	1	0·9	—	—	7·65
84 III	748	19	0·00087	10·1	0·00263	0·00050	0·040	0·40	0·98	0·665	1·52	27·1	0·00110	0·000205	0·000284	0·25	0·5	—	—	9·6
84 IV	757	18	0·00096	10·95	0·00263	0·00050	0·120	0·40	0·98	0·665	1·52	81·3	0·00110	0·000205	0·000284	0·5	0·5	—	—	10·45
85	750	21	0·00070	8·15	0·00386	0·0020	0·010	0·40	0·97	0·665	1·51	6·77	0·00109	0·000815	0·00112	0·5	1·4	—	—	6·75
86	748	18·5	0·000687	7·95	0·00400	0·0020	0·020	0·40	0·97	0·665	1·48	13·55	0·00113	0·00084	0·001095	0·5	—	—	0·5	7·45
87	749	20	0·00088	10·2	0·00393	0·00206	0·040	0·40	0·97	0·665	1·48	27·1	0·00109	0·000855	0·00114	1	0·6	—	0·4	9·2
88	753	19	0·000975	11·15	0·00396	0·0020	0·120	0·40	0·97	0·665	1·48	81·3	0·00112	0·000835	0·00110	2	0·2	—	0·5	10·45
89	748	21	0·00116	13·5	0·00545	0·0040	0·010	0·40	0·96	0·665	1·44	6·77	0·00104	0·00161	0·00223	0·5	1·5	—	—	12·0
90	747	21	0·00101	11·85	0·00572	0·0040	0·020	0·40	0·96	0·665	1·45	13·55	0·00112	0·00167	0·00217	1	1·25	—	—	10·6
91	754	21·5	0·00130	15·1	0·00578	0·0040	0·120	0·40	0·96	0·665	1·44	81·3	0·00113	0·00169	0·00215	2	0·4	—	0·3	14·4
92	752	19·5	0·000755	8·7	0·00544	0·0040	0·0060	0·40	0·96	0·665	1·44	4·06	0·00104	0·00160	0·00222	1	2·2	—	—	6·5
93	756	18	0·000715	8·15	0·00484	0·0050	0·0040	0·40	0·95	0·665	1·43	2·7	0·00073	0·00161	0·00316	1	2·4	—	—	5·75
94	745	19·5	0·00093	10·85	0·00484	0·0050	0·0050	0·40	0·95	0·665	1·43	3·38	0·00073	0·00161	0·00316	0·5	0·9	—	—	9·95
95	752	18	0·000985	11·3	0·00490	0·0050	0·0060	0·40	0·95	0·665	1·43	4·05	0·00074	0·00163	0·00313	0·5	0·8		—	10·5
96	750	18	0·00100	11·5	0·00498	0·0050	0·010	0·40	0·95	0·665	1·43	6·77	0·00076	0·00165	0·00312	1	0·9	—	—	10·6
97	756	20	0·00107	12·3	0·00494	0·0050	0·015	0·40	0·95	0·665	1·43	10·15	0·00075	0·00164	0·00313	1	0·6	—	—	11·7
98	752	18	0·000925	10·6	0·00488	0·0050	0·080	0·40	0·95	0·665	1·43	54·2	0·00074	0·00162	0·00315	3	0·2	—	—	10·4
99	747	22	0·01685	207·55	0·00488	0·0050	0·100	0·40	0·95	0·665	1·43	67·7	0·00073	0·00162	0·00315	1·5	2·05	—	—	205·5
100 [3])	749	21·5	0·0153	472·9	0·00501	0·0050	0·140	0·40	0·955	0·665	1·43	95·0	0·00076	0·00166	0·00311	1	1·8	0·9	—	470·2
101	755	21·5	0·0408	472·5	0·00483	0·0050	0·280	0·40	0·955	0·665	1·43	190·0	0·00074	0·00162	0·00315	2	0·5	0·5	—	471·5
102	755	23·5	0·000753	8·75	0·00760	0·0060	0·020	0·40	0·95	0·665	1·43	13·55	0·00114	0·00254	0·00318	0·5	0·3	—	—	8·45
103	746	25	0·000748	9·45	0·00773	0·0060	0·060	0·40	0·95	0·665	1·43	40·6	0·00116	0·00258	0·00315	1	0·15	—	—	9·3
104	746	23·5	0·000754	8·85	0·00773	0·0060	0·120	0·40	0·95	0·665	1·43	81·3	0·00116	0·00258	0·00315	1	0·1	—	—	8·75
105	748	19	0·000557	6·45	0·00920 [1])	0·0080	0·0050	0·40	0·945	0·665	1·42	3·37	0·00110	0·00331	0·00426	0·5	0·7	—	—	5·75
106	748	18	0·000875	10·05	0·00100	0·0100	0·0030	0·40	0·94	0·665	1·40	2·03	0·00029	0·00160	0·00780	0·5	0·7	—	—	9·35
107	741	22	0·000985	11·6	0·00404	0·0100	0·0060	0·40	0·94	0·665	1·40	4·06	0·00029	0·00163	0·00777	1	0·6	—	—	11·0
108	753	19·5	0·00104	12·1	0·00390	0·0100	0·012	0·40	0·94	0·665	1·39	8·13	0·00028	0·00157	0·00783	1	0·15	—	—	11·95
109	753	21·5	0·00164	18·95	0·02000 [1])	0·0200	0·010	0·40	0·925	0·665	1·39	6·77	0·00111	0·00820	0·01020	0·5	1·0	—	—	17·95
110	735	22	0·00281	33·5	0·03080 [1])	0·0320	0·040	0·40	0·91	0·665	1·37	27·1	0·00111	0·0130	0·0161	1	0·25	0·25	0·05	32·95
111	751	22	0·00166	19·35	0·04900	0·170	0·030	0·40	0·85	0·665	1·22	2·03	0·00020	0·0206	0·1235	0·5 [2])	—	—	—	—
112	747	18·5	0·00213	24·7	0·261	0·270	0·0040	0·40	0·83	0·665	1·17	2·71	0·00105	0·106	0·118	1	2·5	1·5	1·65	19·05
113	752	21	0·00317	36·7	1·014 [1])	0·800	0·010	0·40	0·79	0·665	0·61	6·77	0·00106	0·401	0·233	0·4 [2])	—	—	—	—

Tab.	p	τ	n	a	(J_2)	(KJ)	(CH_3COOH)	(CH_3COONa)	α	α'	$K_J\cdot10^3$	$[H^{\cdot}]\cdot10^7$	$[J_2]$	$[J_3']$	$[J']$	$t-\bar{t}$	$x-\bar{x}$	Δx_2	δ	$\bar{a}$
114	755	19	0·00583	66·7	1·016 [1])	0·800	0·020	0·40	0·79	0·665	0·61	13·55	0·00106	0·401	0·233	—	—	—	0·6	13·4
117	747	19	0·00125	14·45	0·00940	0·0080	0·040	0·40	0·945	0·665	1·41	27·1	0·00114	0·00340	0·00420	1·5	0·45	—	0·1	6·35
118	756	21·5	0·000585	6·75	0·00299	0·0010	0·040	0·40	0·975	0·665	1·50	27·1	0·00108	0·00041	0·000565	0·5	0·3	—	—	9·15

114	755	19	0·00583	66·7	1·016 [1]	0·800	0·020	0·40	0·79	0·665	0·61	13·55	0·00106	0·401	0·233	—	—	—	—	—
117	747	19	0·00125	14·45	0·00940	0·0080	0·040	0·40	0·945	0·665	1·41	27·1	0·00114	0·00340	0·00420	1·5	0·45	—	0·6	13·4
118	756	21·5	0·000585	6·75	0·00299	0·0010	0·040	0·40	0·975	0·665	1·50	27·1	0·00108	0·00041	0·000565	0·5	0·3	—	0·1	6·35
119	738	20	0·00097	11·4	0·00479	0·0045	0·0060	0·40	0·955	0·665	1·44	40·6	0·000795	0·00153	0·00278	1	2·25	—	—	9·15
120	751	19	0·000805	9·3	0·01210	0·0100	0·010	0·40	0·94	0·665	1·40	6·77	0·00128	0·00448	0·00492	—	—	—	—	—
121	752	21·5	0·00111	12·85	0·01440 [1]	0·0140	0·010	0·40	0·885	0·665	1·39	6·77	0·00108	0·00522	0·00673	0·5	0·7	—	—	12·15
122	754	17·5	0·00322	37·85	0·01960 [1]	0·0200	0·040	0·40	0·925	0·665	1·39	27·1	0·00107	0·00807	0·0104	1	0·5	0·3	—	37·05
123	764	20·5	0·00309	35·2	0·01755	0·0200	0·040	0·40	0·925	0·665	1·38	27·1	0·00090	0·00730	0·0112	1	0·4	0·3	—	34·5
124	756	19	0·00535	61·2	0·01280	0·0280	0·030	0·40	0·92	0·665	1·39	20·3	0·00038	0·00552	0·0202	1	0·25	0·50	—	60·45
131	752	19·5	0·000865	9·95	0·00240	—	0·040	0·40	—	0·665	—	27·1	—	—	—	—	—	—	—	—
132	752	20	0·00090	10·4	0·00240	—	0·160	0·40	—	0·665	—	108·4	—	—	—	—	—	—	—	—
133	752	19	0·00084	9·7	0·00255	—	0·640	0·40	—	0·665	—	433·6	—	—	—	—	—	—	—	—
136	758	17·5	0·00309	35·2	0·04900	0·0570	0·0004	0·01	0·89	0·90	1·39	8·0	0·00098	0·0209	0·0298	2	—	1·1	1·1	33·0
137	747	20	0·00352	40·9	0·04920	0·0570	0·0035	0·10	0·89	0·783	1·39	8·04	0·00098	0·0209	0·0298	0·4 [2]	—	—	—	—
138	761	19·5	0·00496	57·3	0·04920	0·0570	0·0045	0·10	0·89	0·783	1·39	10·3	0·00098	0·0209	0·0298	1	1·45	1·45	—	55·4
139	758	20·5	0·00400	46·0	0·04920	0·0570	0·0065	0·10	0·89	0·783	1·39	14·95	0·00098	0·0209	0·0298	0·75 [2]	—	—	—	—
140	752	25	0·00450	52·3	0·04880	0·0570	0·020	0·70	0·89	0·59	1·39	8·7	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
141	755	20	0·00241	27·7	0·04890	0·0570	0·009	0·80	0·89	0·57	1·39	3·55	0·00098	0·0209	0·0298	1	1·8	0·2	0·3	25·4
142	758	21	0·00522	60·0	0·04950	0·0570	0·030	0·80	0·89	0·57	1·39	11·8	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
143	759	20·5	0·00422	48·3	0·04980	0·0570	0·038	0·80	0·89	0·57	1·39	15·0	0·00098	0·0209	0·0298	0·25 [2]	—	—	—	—
144	750	19·5	0·00500	58·0	0·04850	0·0570	0·020	1·0	0·89	0·53	1·39	6·82	0·00098	0·0209	0·0298	—	—	—	—	—
145	735	22	0·00348	41·4	0·04920	0·0570	0·020	1·65	0·89	0·435	1·39	5·02	0·00098	0·0209	0·0298	1	6·9	0·4	—	34·1
146	752	22	0·00308	37·7	0·04920	0·0570	0·017	2·0	0·89	0·385	1·39	3·98	0·00098	0·0209	0·0298	0·5	2·7	—	—	35·0
147	755	23·0	0·00482	53·2	0·04820	0·0570	0·0194	2·0	0·89	0·385	1·39	4·54	0·00098	0·0209	0·0298	1	14·7	—	—	38·5
148	752	23·0	0·00320	37·4	0·04960	0·0570	0·150	2·0	0·89	0·385	1·39	35·1	0·00098	0·0209	0·0298	0·5 [2]	—	—	—	—
149	738	23·5	0·00352	41·8	0·04975	0·0570	0·020	2·1	0·89	0·375	1·39	4·57	0·00098	0·0209	0·0298	1	11·0	0·4	—	30·4
150	758	20	0·00332	38·0	0·04900	0·0570	0·050	4·0	0·89	0·198	1·39	11·35	0·00098	0·0209	0·0298	0·5	3·0	—	—	35·0
151	757	18	0·00347	39·4	0·04890	0·0570	0·100	4·0	0·89	0·198	1·39	22·7	0·00098	0·0209	0·0298	0·6 [2]	—	—	—	—
152	757	19	0·00459	52·5	0·04860	0·0570	0·345	4·0	0·89	0·198	1·39	78·5	0·00098	0·0209	0·0298	0·75 [2]	—	—	—	—
154	748	27	0·00336	39·9	0·00985	0·032	0·032	2·0	0·90	0·385	1·37	7·5	0·000195	0·00426	0·0301	0·3 [2]	—	—	—	—
155	758	25	0·00283	33·0	0·01960	0·043	0·032	2·0	0·90	0·385	1·37	7·5	0·00038	0·00850	0·0304	0·6 [2]	—	—	—	—
156	754	25·5	0·00240	27·9	0·03940	0·053	0·032	2·0	0·89	0·385	1·38	7·5	0·00076	0·01680	0·0304	0·5 [2]	—	—	—	—
157	753	20·5	0·00346	39·9	0·02000	0·043	0·150	2·0	0·90	0·385	1·37	35·1	0·00039	0·00870	0·0302	1	0·2	0·3	0·35	39·25
158	752	22·5	0·00215	25·1	0·00985	0·038	0·035	3·0	0·90	0·285	1·37	7·5	0·000196	0·00426	0·0301	1	1·3	0·5	0·5	22·8
159	756	24·5	0·00234	27·2	0·01980	0·043	0·035	3·0	0·90	0·285	1·37	7·5	0·00039	0·00860	0·0303	1	2·6	0·3	—	24·3
160	756	24	0·00234	27·2	0·04000	0·053	0·035	3·0	0·90	0·285	1·38	7·5	0·00078	0·01740	0·0305	0·5	1·4	0·15	—	25·65
161	746	20·5	0·00334	29·0	0·00990	0·038	0·1635	3·0	0·90	0·285	1·37	35·1	0·000195	0·00430	0·0300	0·5 [1]	—	—	—	—
162	759	18	0·00382	43·4	0·03990	0·053	0·1635	3·0	0·90	0·285	1·37	35·1	0·00078	0·01740	0·0305	0·6 [1]	—	—	—	—
163	751	24	0·00204	23·9	0·00980	0·038	0·033	4·0	0·90	0·197	1·37	7·5	0·000195	0·00426	0·0301	1	2·8	0·4	0·6	20·1
164	753	20	0·00229	26·3	0·01990	0·043	0·033	4·0	0·90	0·197	1·37	7·5	0·00038	0·00850	0·0304	1	3·4	0·25	—	22·65

[1] Mit Jod gesättigt; Jod Bodenkörper. [2] Graphisch extrapoliert. [3] Reaktionsvolumen 850 ccm.

wickelten ccm Sauerstoff; in $\bar{a}$ erscheint eine mitunter unvermeidliche, im Augenblick des Einwurfes des H_2O_2-Röhrchens hier und da eintretende, kleine Volumkontraktion (δ ccm), die gelegentlich eine Verschiebung der Nullpunktseinstellung um einige Zehntel ccm zur Folge hatte, desgleichen auch die nach S. 44 erforderliche Korrektur Δx_2 ccm mitberücksichtigt ($\bar{a} = a - (x - \bar{x}) - \Delta x_2 - \delta$). Das Reaktionsvolum betrug, sofern nichts anderes bemerkt ist, durchwegs 950 ccm.

Obigen Ergebnissen zufolge wurde die Tourenzahl auf 1000 bis 1100 Umdrehungen pro Minute gehalten und dauernd nachkon-

Tabelle 5.

t	x	$0.424\, k'_2$
1	1·2	—
2	2·8	0·0319
3	4·3	0·0320
4	5·7	0·0321
5	6·9	0·0315
6	8·2	0·0322
7	9·2	0·0316
8	10·3	0·0320
9	11·3	0·0321
11	13·1	0·0324
12	13·9	0·0326
13	14·7	0·0329
14	15·4	0·0330
16	16·6	0·0331
19	17·9	0·0324
22	19·1	0·0325
27	20·8	0·0337
36	22·5	(0·0355)
41	23·2	—
50	23·8	—
64	23·8	—
		Mittel: 0·0324
	$k'_2 = 0.0745$	$\bar{k}'_2 = 1.67$

Tabelle 6.

t	Tourenzahl 1030	Tourenzahl 1180
	$\bar{x}$	$\bar{x}$
1/2	3·0	3·1
1	5·4	5·3
1 1/2	7·2	7·2
2	8·4	8·5
2 1/2	—	9·8
3	10·3	10·7
3 1/2	11·0	11·5
4	11·75	11·8
5	12·4	12·5
∞	14·6	14·5

trolliert. Von diesen Kontrollversuchen sei etwa der eine in Tab. 5, um das Mass der Übereinstimmung zu erweisen, hier herausgegriffen, der von den vorgenannten (Tab. 3 u. 4) zeitlich um mehr als Jahresfrist getrennt ist. Bis zur Volumkonstanz verfolgt, zeigt er gleichzeitig auch die Übereinstimmung zwischen dem mit Permanganat ermittelten und dem katalytisch entwickelten Wasserstoffsuperoxydsauerstoff $\left(\frac{a}{2} = \frac{47.6}{2} = 23.8\right)$. Dass sich unter diesen Bedingungen auch die laufenden Messversuche sehr befriedigend reproduzieren liessen, mag beispielsweise die Nebeneinanderstellung der zwei Messreihen (Tab. 6)

dokumentieren, die zur Ausschaltung anfänglich unvermeidlicher Unebenheiten (vgl. S. 16) von Beendigung der ersten Minute an ($\bar{x}$) gezählt seien.

Die hohe Rührgeschwindigkeit war allerdings eine starke Zumutung an die bloss aus Glasteilen bestehende Apparatur, doch hielt diese, nach einiger Übung in ihrer Handhabung, der Beanspruchung recht gut stand, wenn auch wiederholte Nachbeschaffungen einzelner ihrer Teile unvermeidlich waren.

Noch nach anderer Richtung musste sich die Kontrolle der Anordnung erstrecken. Es erschien nicht unmöglich, dass die durch den

Tabelle 7.

t	x	$0.424\,k_2'$
1	4.8	—
2	10.5	0.0627
3	15.4	0.0625
4	19.7	0.0627
5	23.2	0.0618
6	26.6	0.0627
+ 2 g Glaspulver		
7	29.2	0.0620
8	31.8	0.0628
9	33.85	0.0627
11	37.2	0.0627
12	38.4	0.0621
14	40.6	0.0621
15	41.5	0.0623
17	42.9	0.0621
19	44.0	0.0623
26	46.0	0.0620
		Mittel: 0.0624
	$k_2' = 0.143$	$\bar{k}_2 = 1.66$

Bruch der Glaseimerchen in das Reaktionsgefäss hineingeratenden Glassplitter, die sich daselbst anhäuften[1]) und durch die Rührung zu Staub zerrieben wurden, eine merkliche katalytische Zersetzung[2]) des Wasserstoffsuperoxyds hervorriefen, die, unberechenbaren Zufälligkeiten unterworfen, der zu untersuchenden Reaktion parallel laufen könnte. Der nachfolgende, geflissentlich mit relativ erheblicher H_2O_2-Konzentration durchgeführte Versuch (Tab. 7), der in der ersten Reaktions-

[1]) Das Reaktionsgefäss wurde, um dasselbe nicht allzu oft von den verschiedenen Verbindungen lösen und aus dem Thermostaten herausheben zu müssen (siehe S. 14), immer erst nach einer Reihe von Versuchen von den Glassplittern befreit; ihre Gesamtmenge hat indessen kaum je 1—1·5 g überschritten.

[2]) Siehe J. H. Walton jun. u. Roy C. Judd, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 315 (1913).

hälfte (bis zur 6. Minute) frei von jedem Bruchglas[1]), weiterhin aber in Gegenwart von 2 g feinst gemahlenem Glasstaub durchgeführt wurde, den ich zu Beginn der 7. Minute unter Vermittlung eines der Träger zugesetzt hatte, zeigt, dass im Rahmen vorliegender Untersuchung eine solche Beeinflussung nicht stattfindet, also die Gegenwart von Glasteilchen unbedenklich ist; dies wird im übrigen auch durch die strenge Reproduzierbarkeit der weiter angeführten Zahlenreihen dargetan.

Die sich aus obigen Tabellen ergebende Geschwindigkeitskonstante für die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ($\bar{k}_2$ = im Mittel 1·67) ergibt sich zu rund 14% höher als die von Bredig und Walton gefundene (im Mittel 1·46). Die Ursache dieser, übrigens wenig belangreichen Differenz vermag ich nicht anzugeben; sie ist wohl beiderseits durch apparaturliche und persönlich-individuelle Umstände bedingt, zumal, wie sich zeigen wird, auch alle meine übrigen Versuche im Durchschnitt zu einem ähnlich höheren Werte ($\bar{k}_2 = 1{\cdot}57$) führen.

V. Stöchiometrie der H_2O_2–J_2-Reaktion.

Bei den geringen Kenntnissen, die über diese Reaktion vorlagen, erschien es angezeigt, sich zunächst betreffs ihrer Stöchiometrie zu vergewissern, wiewohl schon die orientierenden kinetischen Versuche hierüber kaum einen Zweifel liessen. Dieselbe wurde unter — durch Vorversuche ermittelten — Bedingungen festgelegt, die die sich zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodid abspielende Reaktion (2) praktisch vollständig zurücktreten liessen, also den in bezug auf seine Kinetik zu untersuchenden Umsatz von Begleitvorgängen isolierten. Unter diesen Umständen genügte es für den beabsichtigten Zweck vollends, die analytischen Bestimmungen auf jene von Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Sauerstoff zu beschränken. Die Stöchiometrie der Jodidbildung folgt im übrigen aus der Variation des Jodgehaltes, wenn man Reaktion (1) in einer an Jod als Bodenkörper dauernd gesättigten Lösung vor sich gehen lässt; dann findet eine Jodzunahme statt, da bei gleichbleibender Jodsättigung $[J_2]$ Jod infolge Zuwachses an Jodid unter Trijodidbildung in Lösung geht. Bezeichnet $(Jodid)_e$ und $_M(J_2)_e$ die Brutto-Jodid- und Jodkonzentration[2]) nach Reaktionsende, ausgedrückt in Molen pro Liter (Index M), so ergibt sich erstere

[1]) Die betreffende Versuchsdurchführung sei ihres ausnahmsweisen Charakters halber hier nicht eigens beschrieben.

[2]) Rundgeklammerte Symbole bezeichnen die analytischen Bruttokonzentrationen.

aus letzterer auf Grund des Trijodiongleichgewichtes (K_J) aus

$$(Jodid)_e = (KJ)_e + (KJ_3)_e, \quad M(J_2)_e = [J_2] + (KJ_3)_e$$

zu

$$(Jodid)_e = \left(\frac{K_J}{[J_2]} + 1\right)\left(M(J_2)_e - [J_2]\right),$$

bzw. der Jodidgehalt im Reaktionsvolumen v zu

$$(Jodid)_{e,v} = \left(\frac{vK_J}{[J_2]_v} + 1\right)\left(M(J_2)_{e,v} - [J_2]_v\right).$$

Auf diese Weise findet sich in nachfolgender Tab. 8 bei den erstangeführten fünf Versuchen, bei denen die Reaktionslösung ($v = 0{\cdot}950$ l) an Jod gesättigt gehalten wurde, der Jodidzuwachs berechnet[1]).

Die Tabelle lässt das der Gleichung

$$H_2O_2 + J_2 = 2HJ + O_2$$

entsprechende stöchiometrische Molenverhältnis

$$H_2O_2 : J_2 : HJ : O_2 = 1 : 1 : 2 : 1$$

scharf hervortreten. Eine andere, etwa die von Auger[2]) beobachtete, im Detail, wie es scheint, nicht ganz erwiesene Reaktion zwischen

---

[1]) Wie man leicht übersieht, empfiehlt es sich hier, für $[J_2]$ an Stelle der theoretischen (konstanten) Jodsättigung den mit geringen Schwankungen behafteten Wert einzusetzen, der sich jeweils aus den Anfangsbedingungen mit Zuhilfenahme der Jakowkin-)schen Konstante (d. i. für die in Rede stehenden Jodidkonzentrationen 0·00152; vgl. Fig. 5 ergibt. Andernfalls ist für die Jodlöslichkeit unter Berücksichtigung deren Zurückdrängung durch Natriumacetat (vgl. S. 33)

$$[J_2] = 0{\cdot}00134\,(1 - 0{\cdot}4 \cdot 0{\cdot}14) = 0{\cdot}00127$$

einzusetzen, so dass

$$\varDelta\,(Jodid) = \text{prop.}\ \varDelta\,M(J_2) = \left(\frac{0{\cdot}00152}{0{\cdot}00127} + 1\right)\varDelta\,M(J_2) = 2{\cdot}20\ \varDelta\,M(J_2),$$

woraus sich aus den in Tab. 8 angeführten Versuchen mit gesättigter Jodlösung für das stöchiometrische Verhältnis Jodid : Wasserstoffsuperoxyd

$M[H_2O_2]_v$	$+\varDelta\,M(J_2)_v$	$\varDelta$ (Jodid) : $M[H_2O_2]$
0·00041	0·00035	1·89
0·00042	0·00042	2·20
0·00040	0·00038	2·09
0·00031	0·00030	2·13
0·00035	0·00032	2·02
		Mittel: 2·06

im Mittel 2·06, also gleichfalls sehr angenähert 2 : 1 berechnet.

[2]) Loc. cit.

Tabelle 8.

p mm	τ^0	(CH_3COOH)	(CH_3COONa)	$[H^\cdot]\cdot 10^7$	$[J_2]_v$	Vor Reaktionsanfang			Nach Reaktionsende		
						$_M[H_2O_2]_{a,v}$	$_M(J_2)_{a,v}$	$(\text{Jodid})_{a,v}$	$_M[H_2O_2]_{e,v}$	$_M(J_2)_{e,v}$	$(\text{Jodid})_{e,v}$
752	19·5	0·040	0·4	27·1	0·00114 [1]	0·00041	0·00114	—	Null	0·00149	0·00080
752	20	0·160	0·4	108·4	0·00114 [1]	0·00042	0·00114	—	„	0·00156	0·00095
752	19	0·640	0·4	433·6	0·00120 [1]	0·00040	0·00120	—	„	0·00158	0·00083
750	20	0·040	0·4	27·1	0·00103 [1]	0·00031	0·00112	0·00025	„	0·00142	0·00094
751	19	0·120	0·4	81·3	0·00103 [1]	0·00035	0·00113	0·00025	„	0·00145	0·000101
741	22	0·006	0·4	4·06	—	0·00047	0·00192	0·010	„	0·00146	—
753	20	0·033	4·0	7·5	—	0·00108	0·00950	0·043	„	0·00845	—
756	24	0·053	3·0	7·5	—	0·00111	0·01900	0·053	„	0·01790	—
748	18	0·003	0·4	2·03	—	0·000415	0·00190	0·010	„	0·00147	—

[1]) An Jod gesättigt.

Tabelle 9 [1]).

I. (Fig. 7)				II. (Fig. 8)				III. (Fig. 9)			
$p = 755$		748		750		751		757		758	
$\tau = 20^0$		19°		21°		18·5°		21·5°		19·5°	
t	H_2O_2			t	H_2O_2			t	H_2O_2		
	0·000493 n. = 5·65 ccm O_2	0·00087 n. = 10·1 ccm O_2			0·00070 n. = 8·15 ccm O_2	0·00163 n. = 18·7 ccm O_2			0·00195 n. = 22·5 ccm O_2	0·00301 n. = 34·3 ccm O_2	
		gef.	ber.			gef.	ber.			gef.	ber.
	ccm				ccm				ccm		
1/4	—	0·5	—	1/4	0·65	1·6	1·6	1/4	—	0·55	—
1/2	0·45	1·3	0·8	1/2	1·4	3·7	3·2	3/4	—	1·5	—
3/4	1·1	2·0	1·95	3/4	2·6	5·8	5·75	1	1·2	—	1·85
1	1·5	2·8	2·7	1	3·6	7·8	8·25	1 1/4	—	2·5	—
1 1/4	2·0	—	3·6	1 1/4	4·4	9·6	10·1	1 3/4	—	3·45	—
1 1/2	2·35	—	4·2	1 1/2	5·1	11·0	11·7	2	2·5	—	3·8
1 3/4	2·75	4·5	4·9	1 3/4	5·65	12·2	13·0	2 1/4	—	4·25	—
2	3·0	5·0	5·35	2	6·15	13·0	14·1	2 3/4	—	5·1	—
2·5	3·45	5·8	6·15					3	3·6	—	5·5
3	4·0	6·55	7·15					3 1/4	—	5·75	—
								4	4·55	—	6·95
								4 1/4	—	7·1	—
								5	5·25	—	8·0
								5 1/4	—	8·25	—
								6	5·85	—	8·95

[1]) Vgl. Zusammenstellung S. 20.

Tabelle 8.

Nach Reaktionsende			$-\Delta_M[H_2O_2]_v$	$-\Delta_M(J_2)_v$	$+\Delta(\text{Jodid})_v$	$+\Delta[O_2]_v$	$-\Delta_M[H_2O_2]_v$ zu	$-\Delta_M(J_2)_v$ zu	$+\Delta(\text{Jodid})_v$ zu	$+\Delta[O_2]_v$
$[O_2]$ ccm	$[O_2]_v$	(JO_3')								
9·85	0·000406	Null	0·00041	—	0·00080	0·000406	1	—	1·95	0·99
10·6	0·000437	Null	0·00042	—	0·00095	0·000437	1	—	2·26	1·04
8·9	0·000368	Null	0·00040	—	0·00083	0·000368	1	—	2·07	0·92
7·65	0·000314	—	0·00031	—	0·00069	0·000314	1	—	2·23	1·01
8·2	0·000337	—	0·00035	—	0·00076	0·000337	1	—	2·17	0·97
11·2	0·000452	—	0·00047	0·00046	—	0·000452	1	0·98	—	0·96
25·75	0·00106	—	0·00108	0·00105	—	0·00106	1	0·97	—	0·98
26·0	0·00106	—	0·00111	0·00110	—	0·00106	1	0·99	—	0·96
10·3	0·000425	—	0·000415	0·00043	—	0·000425	1	1·04	—	1·03
						Mittel:	1	1·00	2·14	0·98

Tabelle 9.

IV. (Fig. 10)				V. (Fig. 11.)				VI. (Fig. 12)			
756		754		740		746		744		754	
23°		17°		19°		24°		21·5°		20°	
t	H_2O_2 0·00328 n. = 38·15 ccm O_2	0·00545 n. = 60·8 ccm O_2 gef.	ber.	t	H_2O_2 0·0141 n. = 157 ccm O_2	0·0528 n. = 622 ccm O_2 gef.	ber.	t	H_2O_2 0·0187 n. = 220·3 ccm O_2	0·0775 n. = 891 ccm O_2 gef.	ber.
	ccm				ccm				ccm		
1/2	—	0·4	—	1	1·15	4·7	4·55	1	1·0	5·2	4·05
1	1·25	1·6	2·0	2	2·2	8·1	8·7	1 1/2	—	7·0	—
1 1/2	2·15	3·1	3·4	3	3·0	12·0	11·9	2	1·95	8·5	7·9
2	3·05	4·4	4·85	4	4·25	15·8	16·85	2 1/2	—	10·2	—
2 1/2	3·85	5·8	6·15	5	5·15	19·6	20·4	3	2·95	12·0	11·9
3	4·7	7·1	7·5	6	6·0	23·3	23·8	3 1/2	—	13·5	—
3 1/2	5·6	8·4	8·95	7	7·0	26·8	27·7	4	3·9	15·0	15·7
4	6·3	9·8	10·05	8	7·9	30·5	31·3	4 1/2	—	16·7	—
4 1/2	6·9	10·9	11·0	9	8·75	34·5	34·7	5	4·8	18·1	19·4
5	7·55	11·8	12·0	10	9·5	37·5	37·6	5 1/2	—	19·7	—
5 1/2	—	13·0	—	11	—	40·9	—	6	5·65	21·0	22·8
6	8·7	13·9	13·9	12	11·25	44·2	44·5				
6 1/2	—	14·65	—								
7	9·7	15·6	15·5								
7 1/2	—	16·5	—								
8	10·55	17·1	16·8								
9	11·2	18·2	17·85								
10	11·8	19·4	18·8								
11	—	20·2	—								
12	12·75	21·0	20·3								

Wasserstoffsuperoxyd und Jod

$$J_2 + 5H_2O_2 = 2HJO_3 + 4H_2O,$$

die unter vom Verfasser nicht recht deutlich angegebenen Verhältnissen, jedenfalls aber unter anderen Bedingungen und insbesondere bei sehr viel höherer H_2O_2-Konzentration vor sich gehen soll, als in vorliegender Arbeit zur Anwendung gelangte, kommt hier also nicht in Betracht; in der Tat konnte Jodat auch nicht spurenweise nachgewiesen werden[1].

Unter den obwaltenden Verhältnissen (Essigsäureacetatgemisch) erhält Gleichung (1) die Form

$$\left.\begin{array}{l} H_2O_2 + J_2 + 2CH_3COONa \rightarrow 2NaJ + 2CH_3COOH + O_2 \\ \text{bzw. } H_2O_2 + J_2 + 2CH_3COO' \rightarrow 2J' + 2CH_3COOH + O_2 \end{array}\right\} (1')[2]$$

---

[1]) Erst bei noch erheblich weiterem Herabdrücken der $H^{\cdot}$-Konzentration wird unter den der Jodatbildung wegen anfänglichen Mangels an J'-Ionen ganz besonders günstigen Bedingungen der erstverzeichneten Versuche (Tab. 8) Jodat nachweisbar; so ergab sich unter sonst ungeänderten Verhältnissen bei $[H^{\cdot}] = 6\cdot72 \cdot 10^{-7}$ unmittelbar nach Herstellung der Reaktionslösung bereits eine durch die Gegenwart von Jodat bedingte kleine Differenz (0·0001 norm.) zwischen dem Jodtiter vor und nach Ansäuerung, entsprechend dem Umstande, dass gemäss der Lage des Jod-Jodatgleichgewichtes (Luther und Sammet, loc. cit.) die Berechnung der schliesslichen Gleichgewichtskonzentration an Jodat hier bereits zu einem merklichen Betrage (etwa 0·0014 norm.) führt; unter diesen extremen Verhältnissen etwa vorhandene Jodatspuren sind sohin der Jodhydrolyse, kaum aber einem Umsatz zwischen Jod und Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben.

[2]) Dass die Geschwindigkeit der Reaktion (1) bei Schaffung eines geeigneten $H^{\cdot}$-Ionenbereiches [Reaktion (1')] kinetisch messbar sein müsse, habe ich schon seinerzeit (loc. cit.) aus der Tatsache schliessen können, dass Jod und Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (= Hypojodit + H_2O_2) praktisch momentan, in erheblich saurer Lösung, wie der bekannte Verlauf der Reaktion (2) beweist, praktisch überhaupt nicht reagieren. Nicht in gleichem Grade erwies sich in der Folge die Bemerkung als stichhaltig, die der Lage des Gleichgewichtes der Reaktion (1) galt. Denn auf Grund der seither von Bornemann (Nernst-Festschrift, Halle 1912; Zeitschr. f. anorg. Chemie **78**, 33 [1912]) ausgeführten, genaueren Bestimmung des Reduktions- bzw. Oxydationspotentials des Wasserstoffsuperoxyds (+0·66 ± 0·03 Volt, bzw. +1·80 ± 0·03 Volt, gemessen gegen die $\frac{n}{1}$-Wasserstoffelektrode) errechnet sich für die Gleichgewichtskonstante von (1) ein um einige Zehnerpotenzen abgeänderter Wert; und zwar folgt (Maitland, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 263 [1906]) aus

$$J_2 \rightarrow 2J' + 2\oplus \qquad + 0\cdot63\,V$$

und

$$\frac{H_2O_2 + 2\oplus \rightarrow 2H^{\cdot} + O_2 \qquad +0\cdot66 \pm 0\cdot03\,V}{H_2O_2 + J_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2}$$

die Gleichgewichtsbedingung (25° C.)

$$+0\cdot63 + \frac{RT}{2}\ln\frac{[J_2]}{[J']^2} = +0\cdot66 \pm 0\cdot03 + \frac{RT}{2}\ln\frac{[H^{\cdot}]^2 p_{O_2}}{[H_2O_2]}$$

und die simultane Reaktion (2) die Form

$$\left.\begin{array}{l} H_2O_2 + 2KJ + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COOK + 2H_2O + J_2 \\ \text{bzw. } H_2O_2 + 2J' + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COO' + 2H_2O + J_2 \end{array}\right\} \quad (2')$$

Sind a bzw. b, c, d und e die anfänglichen Bruttokonzentrationen (ausgedrückt in Äquivalenten pro Liter) an Wasserstoffsuperoxyd bzw. an Jod, Jodid, Acetat und Essigsäure, und x_1 bzw. x_2 das der Zeit t entsprechende Ausmass der Reaktionen (1) [(1′)] bzw. (2) [(2′)], so sind, wie man sofort erkennt, zur Zeit t die einzelnen

Reaktionspartner vorhanden in den Bruttokonzentrationen [1])

Wasserstoffsuperoxyd	$a - x_1 - x_2$
Jod	$b - x_1 + x_2$
Jodid	$c + x_1 - x_2$
Acetat	$d - x_1 + x_2$
Essigsäure	$e + x_1 - x_2$.

Über beide Reaktionen lagert sich das momentan sich einstellende Trijodiongleichgewicht

$$J_2 + J' \rightleftarrows J'_3, \qquad (3)$$

dessen Konstante [2]) (K_J) bekanntlich nach zwei Richtungen einen Gang zeigt, indem sie einerseits für gesättigte Lösungen mit steigendem Gesamtjodidgehalt (KJ), andererseits für verdünnte Jodlösungen und gleichem KJ-Gehalt mit zunehmendem Jodgehalt sinkt. Die beiden folgenden, aus dem in der Literatur vorhandenen Versuchsmaterial zusammengestellten Kurvenzeichnungen (Fig. 5 und 6) geben den Verlauf von

---

oder

$$\frac{[H^\cdot]^2 [J']^2 p_{O_2}}{[H_2O_2]\,[J_2]} = 10^{\frac{+0\cdot63 - 0\cdot66 \mp 0\cdot03}{0\cdot0295}} \doteq 10^{-2} \text{ bis } 10^0,$$

welche Lage die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtes auf kinetischem Wege nicht zulässt; denn für an Jod gesättigte Lösungen ($p_{O_2} = 1$) wird hiernach im Gleichgewichte $[H^\cdot]\,[J'] \doteq (0{\cdot}004 \text{ bis } 0{\cdot}04)\sqrt{[H_2O_2]}$, eine Bedingung, die nach vorliegender Arbeit selbst die Annäherung an diesen Zustand nicht mehr messend zu verfolgen erlaubt.

[1]) Zur Vereinfachung der Zuordnung sind in den Tabellen zum Teile die gleichen Bezeichnungen auch für die bezüglichen Stoffmengen verwendet.

[2]) A. A. Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 19 (1896); Maitland, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 263 (1906): A. P. Laurie, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 627 (1909); W. C. Bray und Mac Kay, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 914, 1207 (1910); Noyes und Seidensticker, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 357 (1898); Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 217 (1899); Dawson, Journ. Chem. Soc. London **79**, 238 (1901); W. Herz, Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 190. Vgl. insbesondere auch Abeggs Handb. d. anorg. Chemie, Bd. IV/2, S. 440 ff.

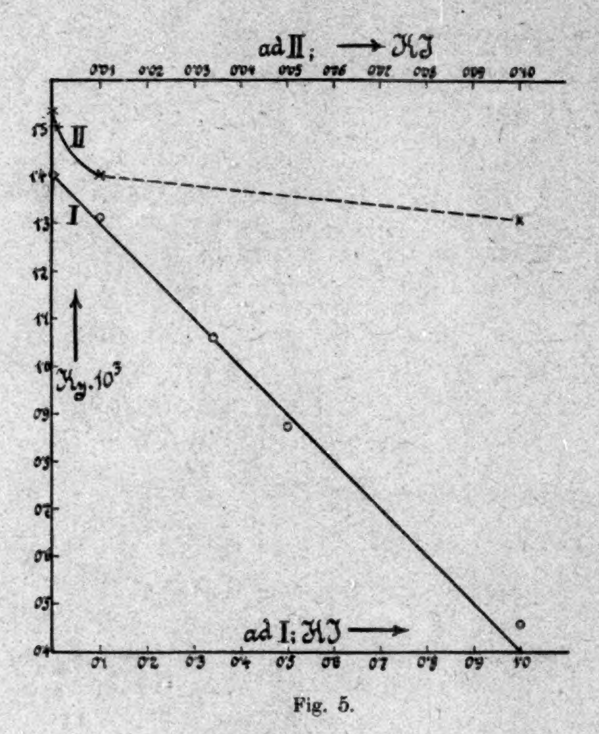

ad II; → KJ
II
I
Ky.10³
ad I; KJ →

Fig. 5.

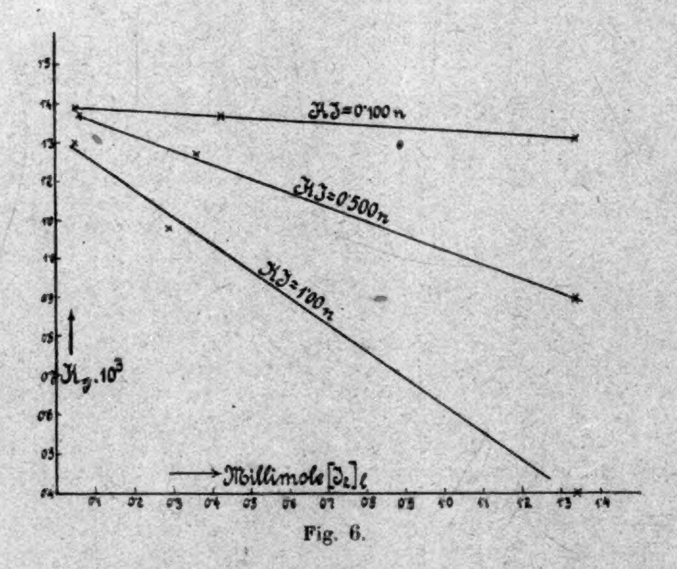

KJ=0·100 n
KJ=0·500 n
KJ=1·00 n
Ky.10³
→ Millimole [J₂]l

Fig. 6.

K_J, wie er den im folgenden jeweils benützten Zahlenwerten dieser Konstanten vielfach zugrundegelegt wurde.

Ein Einfluss des Acetatgehalts auf die Trijodionkonstante scheint nicht vorzuliegen; wenigstens liess sich hierfür auch aus jenen Fällen, die eine unabhängige Berechnung der Konstante zuliessen, kein Anhaltspunkt gewinnen[1]. Wohl aber drückt die Gegenwart von Acetat die Sättigungskonzentration $[J_2]$ herab und zwar beträgt, wie ich in anderem Zusammenhange zeigte[2], die relative äquivalente Löslichkeitsverminderung von Jod durch CH_3COONa rund 14 %.

Aus K_J und den Anfangsbedingungen ergibt sich die jeweilige Konzentration von Jodion bzw. Trijodion zu

$$[J']_t = \alpha\left[-\frac{M-\frac{3}{2}\xi}{2} + \sqrt{\frac{\left(M-\frac{3}{2}\xi\right)^2}{4} + K_J(c+\xi)}\right]$$

$$[J_3']_t = \alpha\left[\frac{N+\frac{1}{2}\xi}{2} - \sqrt{\frac{\left(N+\frac{1}{2}\xi\right)^2}{4} - \frac{1}{2}(b-\xi)(c+\xi)}\right],$$ [3]

wo $\xi = x_1 - x_2, \quad M = K_J + \frac{b}{2} - c, \quad N = K_J + \frac{b}{2} + c$

und α der Dissoziationsgrad von KJ ist, der den Kohlrausch-Holbornschen Tabellen entnommen wurde ($\lambda_{\infty_{KJ}} = 132$).

Ist der Dissoziationsgrad des Acetats, wie er aus diesen Tabellen folgt, gleich α' ($\lambda_{\infty_{CH_3COONa}} = 78{\cdot}1$), so berechnet sich die jeweilige $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration zu

$$[H^{\cdot}] = K_s \frac{e + x_1 - x_2}{\alpha'(d - x_1 + x_2)}, \quad \text{wo} \quad K_s = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}\ ^{4)}.$$

[1] Vgl. hierzu übereinstimmend Dawson, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 605 (1906); A. P. Laurie, loc. cit.; E. Abel, Nernst-Festschrift, loc. cit.; andererseits auch A. A. Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 539 (1894); 20, 19 (1896), der geringfügigen Anstieg von K_J mit wachsendem Neutralsalzgehalt ($NaNO_3$, Na_2SO_4) wahrnahm.

[2] Loc. cit.

[3] Die beiden Wurzelausdrücke sind einander gleich; die gewählte Formulierung empfiehlt sich bei Einzelberechnung einer der beiden Komponenten.

[4] James Kendall (Meddelanden fran K. Nobelinstitut 2, Nr. 38; Chem. Zentralbl. 1914, I, 841) gibt K_s zu $1{\cdot}845 \cdot 10^{-5}$ (25° C.) an; vgl. auch N. Dhar, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 800 (1913). — Durch Neutralsalz scheint die Dissoziationskonstante der Essigsäure nicht beeinflusst zu werden (N. E. Loomis und S. F. Acree, Am. Chem. Journ. 46, 621 (1911); vgl. auch B. v. Szyszkowski, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 426 (1912).

VI. Kinetik in bezug auf Wasserstoffsuperoxyd.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxyd-Jodreaktion der Wasserstoffsuperoxydkonzentration proportional ist, folgt in Zusammenhalt mit der Kinetik der vieluntersuchten[1]) Wasserstoffsuperoxyd-Jodwasserstoffreaktion, die — abgesehen von der katalytischen Rolle der $H^{\cdot}$-Ionen[2]) — der Beziehung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \text{prop.}\ [H_2O_2][J']$$

folgt, bündig aus Bestand und Verlauf der Jodjodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds und wurde von mir[3]) bei deren seinerzeitigen Besprechung erwiesen. Immerhin erschien es im Hinblick auf die beabsichtigte Versuchsmethode wünschenswert, diese Proportionalität etwa in dem Konzentrationsumfange festzustellen, in welchem H_2O_2 zur Untersuchung gelangen sollte. Diese Feststellung geschah in der Weise, dass unter sonst unveränderten Anfangsbedingungen bei ausschliesslicher Variation der H_2O_2-Konzentration die zu gleichen Zeiten entwickelten O_2-Mengen in der oben beschriebenen Versuchsanordnung untereinander verglichen wurden. Da die Übereinstimmung der Konzentrationsbedingungen im allgemeinen mit fortschreitender Reaktion automatisch verloren geht — und zwar um so früher, je grösser die H_2O_2-Konzentration — so durfte zu diesem Vergleiche im allgemeinen nur die erste Reaktionsphase herangezogen werden, was naturgemäss gewisse unvermeidliche Unebenheiten in der Ablesung bedingte, die sich indessen, zumal in graphischer Darstellung, leicht ausgleichen. So lässt denn Tab. 9 (Fig. 7—12) die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und H_2O_2 scharf hervortreten; die berechneten H_2O_2-Gehalte (ber.) sind aus den gleichzeitigen oder auf gleiche Zeiten interpolierten Ablesungen an den verdünnten H_2O_2-Lösungen durch Multiplikation mit dem entsprechenden H_2O_2-Konzentrationenverhältnis erhalten; sie stimmen mit den gefundenen Werten (gef.) befriedigend überein; die im späteren Stadium eintretende Divergenz entspricht im übrigen, wie schon an dieser Stelle bemerkt sei, den Erwartungen[4]).

Der auf diese Weise bestätigte Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und H_2O_2-Gehalt liess den Einfluss der übrigen

---

[1]) Harcourt und Esson, Phil. Trans. **157**, 117 (1867); Noyes und Scott, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895); **19**, 692 (1896).

[2]) Magnanini, Gazetta Chimica italiana **21**, 476 (1891); Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

[3]) Loc. cit.

[4]) Vgl. S. 161.

Reaktionspartner nach der Methode der „Isolierung"[1]) durch Versuchsreihen ermitteln, in denen sämtliche Reaktionskomponenten im Überschuss gegenüber H_2O_2 zugesetzt und innerhalb dieses Überschusses einzeln in ihrer Konzentration variiert wurden, so dass während des Reaktionsverlaufes die Gehaltsveränderungen praktisch auf H_2O_2 beschränkt blieben. Freilich waren diesem Überschusse, wie bereits S. 7 erwähnt, aus kinetischen und Löslichkeitsgründen teilweise recht enge Grenzen gesetzt, so dass ein solcher diesfalls nicht so sehr

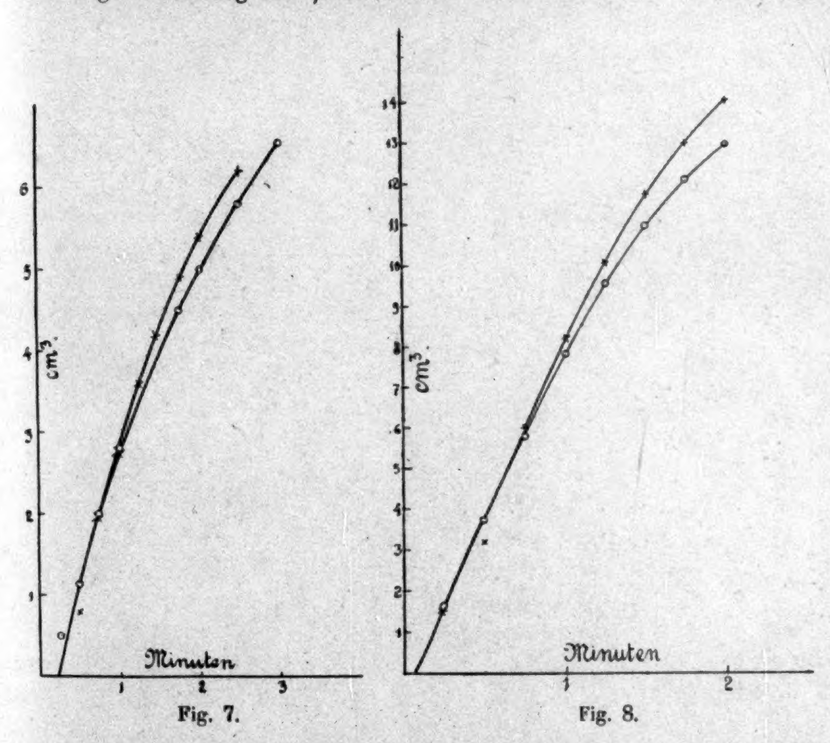


Fig. 7. Fig. 8.

durch hohe Konzentration des betreffenden Reaktionspartners, als vielmehr durch niedrige Konzentration von H_2O_2 erreicht werden musste, eine Massnahme, die, wie S. 7 gleichfalls bereits bemerkt, die Verwendung eines grossen Reaktionsvolumens zur weiteren Folge hatte. Auf der anderen Seite war der Erhaltung der relativen Konzentrationskonstanz der Umstand günstig, dass die durch Reaktion (1) bedingten Konzentrationsveränderungen im allgemeinen durch die entgegenwirkende

[1]) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl. 2, 2/1, S. 238.

Reaktion (2) herabgemindert werden, so dass sich dann die H_2O_2-Abnahme nur zu einem Bruchteil auf die Veränderungen der übrigen Reaktionsteilnehmer überträgt. Man erkennt, dass insbesondere bei der starken Geschwindigkeitsbeeinflussung, an der, wie sich herausstellte, mit Ausnahme von Sauerstoff, sämtliche Komponenten der Reaktion (1) beteiligt sind, für die Kritik der jeweiligen Versuche der

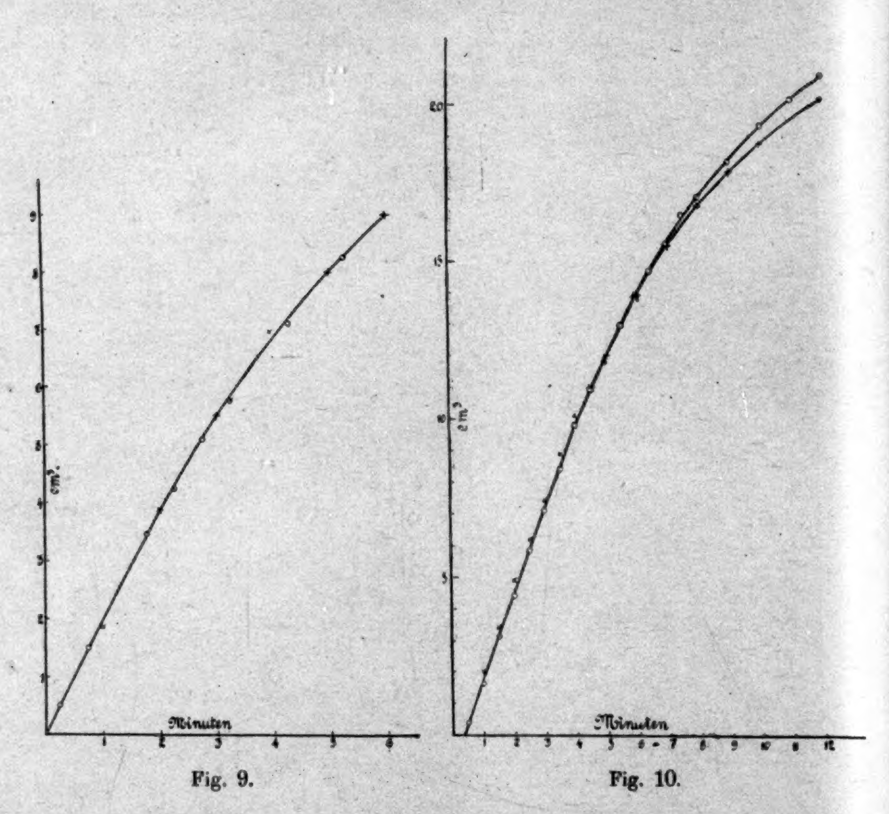


Fig. 9. Fig. 10.

Grad der Konstanz der einzelnen Konzentrationen massgebend ist. Soweit nun aber diese Konstanz praktisch gewahrt ist, ist die Geschwindigkeit der zu Sauerstoff führenden Reaktion (1) bzw. (1') proportional der momentanen H_2O_2-Konzentration:

$$-\frac{d[H_2O_2]_0}{dt}=\frac{d(O_2)}{dt}=\frac{dx_1}{dt}=\text{prop.}\, f\big((J_2),[J'],[H^{\cdot}],(CH_3COONa)\big)[H_2O_2]$$
$$=k_1[H_2O_2]=k_1(a-x_1-x_2),$$

und desgleichen die Geschwindigkeit der zu Jod führenden Reaktion

(2) bzw. (2'):

$$-\frac{d[H_2O_2]_J}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = \bar{k}_2[J'][H_2O_2] = k_2[H_2O_2] = k_2(a - x_1 - x_2),$$

woraus durch Addition dieser beiden simultanen Differentialgleichungen und Integration, für die Gesamtabnahme $(x_1 + x_2)$ von H_2O_2 zur Zeit t (gezählt von $t = 0$, $x_1 = x_2 = 0$)

$$x_1 + x_2 = a(1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

und, durch Substitution in die erste der beiden Differentialgleichungen, für die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{dx_1}{dt} = k_1 a e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Fig. 11.

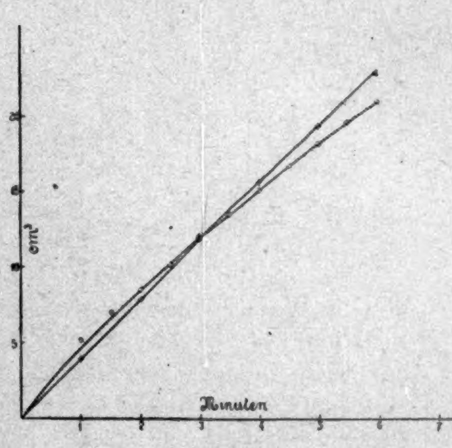


Fig. 12.

folgt, welch letztere Gleichung, integriert wieder unter den Anfangsbedingungen $t = 0$, $x_1 = 0$, für die Menge entbundenen Sauerstoffs (x_1) zur Zeit t

$$x_1 = \frac{k_1 + k_2}{k_1} a\left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)$$

gibt, oder

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} ln \frac{a}{a - \varkappa x_1}, \qquad 0{\cdot}434(k_1 + k_2) = k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - \varkappa x_1},$$

wo

$$\varkappa = \frac{k_1 + k_2}{k_1}.$$

In bezug auf die der O_2-Ablesung proportionale Veränderliche $\varkappa x_1$ liegt also im Bereich der praktischen Konstanz der Reaktionsteilnehmer monomolekularer Reaktionsverlauf vor.

$k_2 = \bar{k}_2[J']$, wo der Zahlenwert von $\bar{k}_2$ aus der Kinetik der H_2O_2–HJ-Reaktion bekannt ist, und aus naheliegenden Gründen am besten der Jodionen- bzw. Jodjodionenkatalyse entnommen wird. Des weiteren lässt sich aber k_2 auch auf unabhängigem Wege aus der kinetischen Verfolgung der H_2O_2–J_2-Reaktion an der Hand der abgeleiteten Formel bestimmen; denn nachdem letztere den zu ermittelnden Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 nicht explizit gibt, so musste deren Verifizierung so erfolgen, dass durch Probieren der Faktor $\varkappa$ aufgesucht wurde, mit dem die jeweilige Ablesung x_1 multipliziert werden musste, um im Sinne obiger monomolekularen Beziehung zu einer Konstanten $k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a - \varkappa x_1}$ zu führen. Diese Konstante, die mit den beiden Geschwindigkeitskoeffizienten in der Beziehung $2{\cdot}3 \cdot k = k_1 + k_2$ steht, liefert in Zusammenhalt mit dem zur Herbeiführung dieser Konstanz theoretisch eindeutig definierten Faktor $\varkappa$:

$$k_1 = \frac{2{\cdot}3\,k}{\varkappa}, \qquad k_2 = 2{\cdot}3\,k\,\frac{\varkappa - 1}{\varkappa},$$

wodurch gleichzeitig eine unabhängige Kontrolle des Versuchsganges gegeben war, da $\frac{k_2}{[J']} = \bar{k}_2$ sein muss. In der Tat stimmte der auf diesem Wege ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient der H_2O_2–HJ-Reaktion fast durchwegs sehr befriedigend mit dem direkt oder aus der H_2O_2-Katalyse gefundenen überein, und zwar ergab er sich im Mittel aus einer grossen Anzahl von Versuchen, die an späterer Stelle zusammengestellt sind, zu $\bar{k}_2 = 0{\cdot}785$ (25°). Mit diesem Werte wurde denn auch in der Folge dort gerechnet[1]), wo k_2 von vornherein einzuführen war ($k_{2\,\mathrm{ber.}}$).

Zur Ermittlung von $\varkappa$[2]) sei bemerkt, dass in Zusammenhalt mit der aus $k_{2\,\mathrm{ber.}}$ sich ergebenden Inanspruchnahme des Wasserstoffsuperoxyds durch die Gegenreaktion die dem Reaktionsbeginn zeitlich

[1]) Grössere rechnerische Zusammenstellungen, in welche, bevor das gesamte Versuchsmaterial vorgelegen hatte, jener Mittelwert von $k_{2\,\mathrm{ber.}}$ eingeführt worden war, der aus den Tab. 3—6 folgt $\left(\frac{1{\cdot}67}{2} = 0{\cdot}835\right)$, wurden nicht überrechnet, da eine derartige Abänderung das Endresultat nicht merklich zu beeinflussen imstande ist.

[2]) In den Tabellen unterstrichen.

möglichst naheliegenden ersten Sauerstoffablesungen Schätzungen von $k_1 \left(= \frac{1}{t} \frac{x_1}{[H_2O_2]_{\text{Mittel}}} \right)$ ermöglichten, welche im Verein mit $k_{2\,\text{ber.}}$ einen Anhaltspunkt über die ungefähre Lage von $\varkappa$ gaben, worauf dann $\varkappa$ unter jedesmaliger Bildung der $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - \varkappa x_1}$ - Ausdrücke und diesbezüglicher Durchrechnung sämtlicher Versuchszahlen mit jeder einzelnen der angenommenen $\varkappa$-Werte solange systematisch variiert wurde, bis der Gang der derart berechneten „Konstanten" das Vorzeichen wechselte, bei welchem Übergang die gesuchte Konstanz erreicht ist. Hierbei liess sich $\varkappa$ um so schärfer abgrenzen, je schroffer sich dieser Übergang gestaltete; in einigen der späteren Tabellen sind zur Veranschaulichung die betreffenden Variationen mit den dazugehörigen Durchrechnungen aufgenommen.

Im übrigen erweist sich k_1 gegen kleine Veränderungen von $\varkappa$ nicht allzu empfindlich, und zwar um so weniger, je kleiner $\frac{\varkappa x_1}{a}$, je kleiner also einerseits $\varkappa$ ist, und in je prozentisch engeren Grenzen sich andererseits der Reaktionsumsatz (1) hält; denn wenn $\frac{\varkappa x_1}{a}$ klein gegenüber 1, geht unsere Gleichung näherungsweise über in

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \frac{x_1}{a} \varkappa,$$

was soviel besagt, dass im genannten Bereiche die gesuchte Konstanz, wenn überhaupt, so mit jedem $\varkappa$ erzielt und der auf diesem Wege ermittelte Zahlenwert für k_1 von der Wahl des $\varkappa$ praktisch unabhängig wird. Der Umstand, dass dies nicht auch für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 gilt, dieser vielmehr ersichtlicherweise von $\varkappa$ stark beeinflusst ist, bedingt, dass sich unter diesen Verhältnissen, z. B. bei Abbruch des Versuches in einem frühen Stadium, aus den Versuchsdaten wohl k_1, nicht aber $\varkappa$ und k_2 ableiten lässt[1]. Das gleiche gilt offenbar für den gesamten Reaktionsverlauf, sofern k_2 gegenüber k_1 praktisch verschwindet, also der Faktor $\varkappa$, der zwischen 1 [ausschliesslicher Bestand der Reaktion (1)] und ∞ [ausschliesslicher Bestand der Reaktion (2)] gelegen ist, nahe gleich 1 ist[2];

[1]) Wo nichtsdestoweniger die Rechnung mit einem geeignet erscheinenden Werte von $\varkappa$ aus dem mehr oder minder breiten Gebiete, innerhalb welchen die Wahl offen steht, durchgeführt wurde, ist dies durch eine eckige Klammerung von $\varkappa$ bezeichnet.

[2]) Wo auch in solchen Fällen $\varkappa$ durch systematisches, auf die nächste Nähe von 1 beschränktes Probieren bis zur Erreichung der „gangfreiesten" Konstante bestimmt

dann vollzieht sich natürlich die Sauerstoffentwicklung während des ganzen Verlaufes so gut wie monomolekular mit der Geschwindigkeitskonstante

$$k_1 = \frac{2{\cdot}3}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

In beiden Fällen lässt sich schliesslich aus dem geschätzten bzw. monomolekular berechneten Koeffizienten k_1, der im allgemeinen eine sehr erhebliche Annäherung an dessen richtigen Wert darstellen wird, $\varkappa$ unter Verwendung von $k_{2\,\text{ber.}}$ berechnen ($\varkappa_{\text{ber.}}$) und durch dessen Einsetzung in die $k_1 + k_2$-Formel k_1 mit noch etwas erhöhter Genauigkeit gewinnen, während die auf diesem Wege resultierenden Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 und $\bar{k}_2$, als in den Voraussetzungen enthaltend, zur Kenntnis der Kinetik natürlich nichts weiter beitragen und behufs Kennzeichnung dieser Rechnungsart in den nachfolgenden Tabellen rund geklammert sind. Auch gibt der Betrag von $\varkappa_{\text{ber.}}$ einen Gradmesser für die Berechtigung, mit $\varkappa \doteq 1$, anstatt mit dem hiervon wenig verschiedenen wahren $\varkappa$ die Rechnung durchgeführt zu haben.

Neben diesem kinetischen Wege ermöglicht unter den gleichen Voraussetzungen, und sofern das Ausmass der Reaktion (2) gegenüber jenem von (1) nicht allzu geringfügig ist, die Versuchsführung die Bestimmung von k_1 auch aus der Kenntnis der gleichzeitigen Mengen entwickelten Sauerstoffs x_{1_t} und noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds $[H_2O_2]_t$; denn aus den beiden Differentialgleichungen S. 36 und 549 folgt:

$$\frac{d[H_2O_2]_{O_t}}{d[H_2O_2]_{J_t}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[H_2O_2]_{O_t}}{[H_2O_2]_{J_t}} = \frac{x_{1_t}}{a - x_{1_t} - [H_2O_2]_t} = \mu_t,$$

also

$$k_1 = k_{2\,\text{ber.}} \frac{x_{1_t}}{a - x_{1_t} - [H_2O_2]_t},$$

wobei $[H_2O_2]_t$, im Momente der Ablesung von x_1 nach der S. 16 beschriebenen Weise durch plötzlichen Alkalizusatz mittels Drehung des betreffenden, Alkalilösung enthaltenden Hahnschiffchens und Messung des hiernach entwickelten Sauerstoffvolumens unter Einhaltung der dortselbst beschriebenen Vorsichtsmassregeln (Abwartung des Temperaturausgleiches, Sicherstellung hinsichtlich der restlosen Wasserstoffsuperoxydzersetzung usw.) bestimmt wurde. Wird, wie dies stets geschah, diese Methode mit der der zeitlichen Sauerstoffverfolgung verknüpft,

---

wurde, ist k_2 — im Gegensatz zu k_1 — als Differenz zweier fast gleichgrosser Zahlen naturgemäss mit starker Ungenauigkeit behaftet; in diesen und ähnlichen Fällen, wo k_2 eine besondere Genauigkeit nicht beanspruchen kann, sind die betreffenden Werte gleichfalls eckig geklammert.

so kann anstatt mit $k_{2\,\text{ber.}}$ natürlich auch mit dem sich aus der Kinetik ergebenden Werte von k_2 gerechnet werden. Für $t = \infty$, also nach Ablauf der gesamten Reaktion, der sich durch dauernde Konstanz des entwickelten Sauerstoffvolumens äussert, ist

$$\frac{[H_2O_2]_{O_\infty}}{[H_2O_2]_{J_\infty}} = \frac{x_{1_\infty}}{a - x_{1_\infty}} = \frac{k_1}{k_2} \text{ oder — hiermit identisch — } \varkappa = \frac{a}{x_{1_\infty}},$$

eine Beziehung, die natürlich gleichfalls zur Bestimmung bzw. Aufsuchung von $\varkappa$ dienen kann, und die in die Tabellen unter „ber." zum Vergleiche mit dem im Kopfe der Tabellen bezeichneten, auf dem früher genannten Weg gefundenen $\varkappa$ (unterstrichen) aufgenommen wurde, während sie in der erstgenannten Form vielfach in der Weise verifiziert ist, dass das Verhältnis

$$\left(\frac{[H_2O_2]_{O_\infty}}{[H_2O_2]_{J_\infty}}\right)_{\text{gef.}} = (\mu_\infty)_{\text{gef.}} = \frac{x_{1_\infty}}{a - x_{1_\infty}}$$

mit

$$\left(\frac{[H_2O_2]_{O_\infty}}{[H_2O_2]_{J_\infty}}\right)_{\text{ber.}} = (\mu_\infty)_{\text{ber.}} = \frac{k_1}{k_2} = m$$

verglichen wurde. Dass bei extremen Lagen dieser Vergleich mit starken Fehlerquellen behaftet ist, liegt auf der Hand und wurde schon oben bemerkt.

Ein Mass, inwiefern die Voraussetzung der relativen Konzentrationskonstanz der einzelnen Reaktionspartner erfüllt ist, wird — für an Jod nicht gesättigte Lösungen — durch

$$\xi_t = [H_2O_2]_{O_t} - [H_2O_2]_{J_t} = -\Delta(J_2)_t,$$

bzw.

$$\xi_\infty = [H_2O_2]_{O_\infty} - [H_2O_2]_{J_\infty} = -\Delta(J_2)_\infty$$

gegeben, welche Konzentrationsdifferenz einerseits direkt („gef.") durch Jodtitration vor und nach dem Versuch, andererseits auf Grund der sich unmittelbar ergebenden Beziehung („ber.")

$$\xi_t = -\Delta(J_2)_t = x_{1_t}\,\frac{m-1}{m}$$

bzw.

$$\xi_\infty = -\Delta(J_2)_\infty = x_{1_\infty}\,\frac{m-1}{m} = a\,\frac{m-1}{m+1}$$

bestimmt werden kann. Da $\Delta(J_2)_{\text{gef.}}$ als Differenz zweier nahe gleicher Grössen unvermeidlichen Ungenauigkeiten unterliegt, wurde in den Tabellen auch der schliesslich gefundene Jodtiter gegenüber dem aus

dem Anfangstiter $(J_2)_a$ berechneten

$$(J_2)_{\text{ber.}} = (J_2)_a - x_1 \frac{m-1}{m}$$

aufgenommen.

Dort, wo sich kein Faktor $\varkappa$ finden liess, der im Sinne der $k_1 + k_2$-Formel zu einer Konstanz führte, war dies ein Zeichen, dass der Reaktionsverlauf den dieser Formel zugrundegelegten Voraussetzungen nicht entsprach, also die eintretenden Konzentrationsdifferenzen

$$x_1 - x_2 \;(= [H_2O_2]_O - [H_2O_2]_J)$$

zumindest teilweise in bezug auf ihre Geschwindigkeit beeinflussende Rolle nicht mehr vernachlässigbar waren. Aus den möglichst gehäuften Beobachtungen während des Reaktionsanfangsstadiums lässt sich auch in diesem Falle k_1 ermitteln, entweder einfach als $\frac{1}{t}\frac{x_1}{a}$, oder aber logarithmisch $(\varkappa = 1)$[1], wobei in beiden Fällen die Genauigkeit noch erhöht werden kann durch Extrapolation der solcherart berechneten, natürlich mit einem Gang behafteten Werte auf die Zeit Null. Ist man auf diesem Wege über die Lage des den Anfangsbedingungen zugeordneten $\varkappa$ informiert, so führt in der Regel eine Durchrechnung mit diesem letzteren Faktor wenigstens für den Reaktionsanfang zu einer hinlänglich guten $k_1 + k_2$-Konstanz und hiermit zu einem noch zuverlässigeren Werte von k_1.

Zur Vermeidung von Täuschungen, und um die Konstanz bzw. den Gang der einzelnen Zahlen, losgelöst von deren „Vorgeschichte", ungetrübt beurteilen zu können, erwies es sich häufig als angezeigt, die Durchrechnung schrittweise (partiell) für die einzelnen Zeitintervalle vorzunehmen, nach der Formel

$$0{\cdot}434(k_1 + k_2) = k_p = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - \varkappa x_1}{a - \varkappa x_2},$$

wenn x_1 und x_2 die den Zeiten t_1 und t_2 zugeordnete Anzahl ccm Sauerstoff sind[2]). Dass auf der anderen Seite diese „partielle" Berechnungsart bei kleinen Zeit- oder Volumdifferenzen erhebliche Zufälligkeiten in den Einzelzahlen mit sich bringt, liegt auf der Hand;

---

[1]) Im Kopf der Tabellen durch runde Klammerung $[(\varkappa = 1)$, bzw. (k) und $(k_p)]$ ersichtlich gemacht.

[2]) Der die Zuordnung zur Reaktion (1) kennzeichnende Index 1 wurde im folgenden, wo eine andere Variable als x_1 nicht erscheint, der Einfachheit halber weggelassen.

Tabelle 10. ($\varkappa = 1$).

t	x	$a - x$	(k_p)	(k)
1	0·5	269·5	0·00080	0·00080
2	1·05	268·95	0·00089	0·00084
3	1·55	268·45	0·00081	0·00083
5	2·5	267·5	0·00074	0·00081
7	3·5	266·5	0·00081	0·00081
9	4·5	265·5	0·00082	0·00081
11	5·65	264·35	0·00094	0·00083
13	6·85	263·15	0·00099	0·00086
15	8·0	262·0	0·00095	0·00087
18	9·8	260·0	0·00100	0·00089
21	11·7	258·3	0·00106	0·00092
24	13·6	—	—	—
27	15·6	254·4	—	0·00096
31	18·1	251·9	0·00107	0·00097
34	20·1	—	—	—
37	22·25	247·75	—	0·00101
40	24·4	245·5	0·00125	0·00103
43	26·5	243·5	0·00124	0·00104
46	28·5	—	—	—
49	30·55	239·45	0·00121	0·00106
52	32·65	—	—	—
55	34·6	—	—	—
59	37·25	232·75	—	0·00109
63	39·75	230·25	0·00117	0·00110
66	41·55	228·45	0·00113	0·00110
70	43·95	226·05	0·00120	0·00110
75	44·85	—		

$\xi_{81'}$ $(J_2)_{81'}$
— 130 0·00 0·00455

Mittel: 0·00081
$k_1 = \mathbf{0·00186}$
$k_{2\,\text{ber.}} = 0·0050$
$x_{\text{ber.}} = 3·7$

Tabelle 11.

($\varkappa = 1$). $\varkappa = 1·7$[1]).

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·15	—	—	—	—	—
2	0·3	—	—	—	—	—
3	0·5	—	—	—	—	—
7	0·9	13·4	0·00319	0·7	13·1	0·00565
13	1·5	12·8	0·00331	1·7	12·1	0·00571
18	1·95	12·35	0·00311	2·45	11·35	0·00565
27	2·65	11·65	0·00282	3·65	10·15	0·00555
38	3·3	11·0	0·00227	4·75	9·05	0·00525
49	3·85	10·45	0·00202	5·7	8·1	0·00505
65	4·6	9·7	0·00202	7·0	6·8	0·00495
86	5·45	8·85	0·00190	8·4	5·4	0·00492

Mittel: 0·0032
$k_1 = \mathbf{0·0074}$

Mittel: 0·00565
$k_1 + k_2 = 0·0130$
$k_1 = 0·0076$
$(k_2 = 0·0054)$
$(\bar{k}_2 = 0·088)$

[1]) Mit $\varkappa = 2$ würde wohl eine etwas bessere Konstanz erzielt, aber $\bar{k}_2$ viel zu hoch erhalten werden.

dort wo die „totale“ Formel zu einer praktisch durchwegs strengen Konstanz führt, erübrigt sich erstere natürlich.

Tabelle 12.

$\varkappa = 2{\cdot}1$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	0·5	1·05	53·15	(0·0210)
2	1·5	3·15	51·05	0·0185
3	2·5	5·25	48·95	0·0184
4	3·4	7·15	47·05	0·0181
5	4·3	9·05	45·15	0·0180
6	5·2	10·9	43·3	0·0180
7	6·0	12·6	41·6	0·0180
8	6·9	14·5	39·7	0·0183
9	7·7	16·15	38·05	0·0183
10	8·45	17·75	36·45	0·0183
11	9·21	19·3	34·9	0·0184
12	9·8	20·55	33·65	0·0182
13	10·55	22·1	32·1	0·0183
14	11·2	23·5	30·7	0·0184
15	11·75	24·7	29·5	0·0183
16	12·4	26·05	28·15	0·0184
17	12·9	27·1	27·1	0·0183
18	13·4	28·1	26·1	0·0182
19	13·9	29·2	25·0	0·0183
20	14·4	30·25	23·95	0·0182
22	15·35	32·3	21·9	0·0184
24	16·2	34·0	20·2	0·0183
26	17·0	35·7	18·5	0·0184
29	18·0	37·8	16·4	0·0183
32	18·95	39·8	14·4	0·0183
35	19·6	41·2	13·0	0·0180
40	21·1	44·3	9·9	0·0187
46	22·35	46·8	7·4	(0·0190)
67	24·3	51·0	3·2	0·0185
76	24·9	52·3	1·9	(0·0193)
105	25·3	—	—	—
				Mittel: 0·0183
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0422$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0201}$
				$k_2 = 0{\cdot}0221$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}74$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{25{\cdot}3}{28{\cdot}9} = 0{\cdot}87$	$-0{\cdot}00010$	0·01190	—
ber.	0·91	$-0{\cdot}00022$	0·01202	2·15

Bei Bildung von $\bar{a}$ war naturgemäss auch auf den dem kurzen Zeitintervall bis $\bar{t} = 0$ zugeordneten Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd nach Reaktion (2) Rücksicht zu nehmen; dies konnte in Form

eines, in der Zusammenstellung S. 20—23 verzeichneten, im allgemeinen wenig belangreichen Korrektionsgliedes leicht durch Schätzung an der Hand von $k_{2\,ber.}$ geschehen, wobei die Länge des Zeitintervalles, sofern dieses sichtlich kleiner als $\bar{t} - t$ war[2]), durch graphische Extrapolation oder vergleichsweise aus dem Verhältnis der nach (1) entwickelten Sauerstoffmengen während dieses und des benachbarten Zeitintervalles beurteilt werden konnte.

Tabelle 13.

$\varkappa = 1.25$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	0·6	0·75	20·05	(0·064)
2	2·1	2·6	18·2	0·0464
3	3·5	4·4	16·4	0·0459
4	4·9	6·15	14·65	0·0470
5	6·15	7·7	13·1	0·0472
6	7·3	9·15	11·65	0·0479
7	8·2	10·25	10·55	0·0472
8	9·0	11·25	9·55	0·0466
9	9·85	12·3	8·5	0·0472
10	10·5	13·15	7·65	0·0469
12	11·8	14·75	6·05	0·0477
15	13·0	16·25	4·55	0·0463
20	14·5	18·1	2·7	0·0460
26	15·8	19·75	1·05	(0·0514)
35	16·5	—	—	—
65	16·5	—	—	—
				Mittel: 0·0468
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}1075$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0860}$
				$k_2 = 0{\cdot}0215$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}72$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{16{\cdot}5}{4{\cdot}3} = 3{\cdot}84$	$+0{\cdot}00160$	0·0474	—
ber.	4·0	$+0{\cdot}00110$	0·0479	1·26

Aus den einzelnen, zur Bestimmung von k_1 berechneten Kolumnen, sofern und soweit sie zur Mittelbildung geeignet erschienen, wurde das Mittel genommen, wobei im Falle, als nur ein bestimmter Bereich hierzu verwendet wurde, dies entsprechend vermerkt ist; deutlich abliegende Zahlen (geklammert) wurden für die Mittelbildung nicht mitherangezogen. Die auf diese Weise je nach dem Berechnungsgange

[2]) Vgl. S. 16.

erhaltenen Werte für k_1 variierten naturgemäss nur wenig; das nach kritischer Bewertung der Versuchs- und Rechnungsergebnisse am zu-

Tabelle 14. $\varkappa = 2{\cdot}3$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·5	—	—	—
2	2·25	4·0	58·7	(0·0572)
3	4·0	8·05	54·65	(0·0398)
4	5·7	11·95	50·75	0·0367
4·5	6·5	13·8	48·9	0·0359
5	7·3	15·65	47·05	0·0356
5·5	8·1	15·65	47·05	0·0355
6	8·85	19·2	43·5	0·0353
7	10·35	22·7	40·0	0·0355
7·5	10·9	23·4	38·3	0·0357
8	11·5	25·3	37·4	0·0345
9	12·9	28·5	34·2	0·0351
10	14·4	32·0	30·7	0·0365
11	15·4	34·3	28·4	0·0363
12	16·3	36·35	26·35	0·0359
13	17·15	38·3	24·4	0·0356
14	18·2	40·7	22·0	0·0364
15	19·0	42·6	20·1	0·0366
16	19·7	44·2	18·5	0·0366
17	20·4	45·8	16·9	0·0368
18	21·1	47·45	15·25	0·0372
19	21·6	48·55	14·15	0·0364
20	22·15	49·9	12·8	0·0373
22	23·1	52·0	10·7	0·0375
24	23·75	53·5	9·2	0·0370
26	24·35	54·4	7·8	0·0370
29	25·2	56·8	5·9	0·0374
32	25·8	58·2	4·7	0·0376
38	26·6	60·0	2·7	0·0374
58	27·7	—	—	—
74	27·7	—	—	—
93	27·6	—	—	—
				Mittel: 0·0360
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0830$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0360}$
				$k_2 = 0{\cdot}0470$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}79$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{27{\cdot}7 + 0{\cdot}5}{36{\cdot}8} = 0{\cdot}77$	$-0{\cdot}00071$	0·05001	—
ber.	0·77	$-0{\cdot}00072$	0·05002	2·30

verlässigsten erscheinende, und daher für die Berechnung von k_1, k_2 usw. verwendete Mittel ist in den Tabellen durch die Setzart, k_1 selbst durch fetten Druck gekennzeichnet.

Die überwiegende Zahl der zur Aufklärung der Reaktionskinetik auf der hier beschriebenen Grundlage unternommenen Versuche ist mit der Natriumacetatkonzentration 0·4 norm. (Dissoziationsgrad $\alpha' =$

Tabelle 15.

$\varkappa = 1{\cdot}45$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1·5	0·6	—	—	—
2	1·8	1·75	23·45	(0·062)
2·5	2·8	3·2	22·0	0·0590
3	3·8	4·65	20·55	0·0585
3·5	4·7	5·95	19·25	0·0585
4	5·55	7·2	18·0	0·0585
4·5	6·4	8·4	16·8	0·0587
5	7·1	9·4	15·8	0·0580
5·5	7·85	10·55	14·65	0·0590
6	8·6	11·65	13·55	0·0600
6·5	9·3	12·65	12·55	0·0606
7	9·75	13·3	11·9	0·0593
8	10·8	14·8	10·4	0·0592
9	11·7	16·1	9·1	0·0592
10	12·5	17·25	7·95	0·0590
11	13·15	18·2	7·0	0·0586
13	14·4	20·0	5·2	0·0595
15	15·3	21·3	3·9	0·0600
17	15·95	22·3	2·9	0·0605
19	16·45	23·0	2·2	0·0607
22	17·05	23·85	1·35	—
25	17·4	24·4	0·8	—
30	17·65	—	—	—
35	17·75	—	—	—
42	17·75	—	—	—

Mittel: 0·0592

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}136$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}094}$

$k_2 = 0{\cdot}042$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}69$

	μ_∞	ξ_f	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{17{\cdot}75 + 1{\cdot}7}{9{\cdot}05} = 2{\cdot}15$	0·0000	0·1310	—
ber.	2·24	+0·00094	0·1312	1·46

0·665) durchgeführt; gegenüber den angewendeten H_2O_2-Konzentrationen bedeutet dies einen so grossen Überschuss, dass dagegen die Konzentrationsveränderung $x_1 - x_2$ völlig verschwindet.

Nach der beschriebenen Methode wurde zunächst die

VII. Kinetik in bezug auf Trijodion

durch Versuche (Tab. 10—20)[1] ermittelt, in denen bei möglichstem Überschuss gegenüber H_2O_2 der Gehalt an J_3' variiert wurde. Die Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse (Tab. 21) zeigt, dass

Tabelle 16.

t	x	$(\varkappa = 1.0)$		$\varkappa = 4.0$		
		$\bar{a} - x$	(k_p)	$\varkappa x$	$\bar{a} - \varkappa x$	k
0.5	0.0	—	—	—	—	—
1	0.8	54.0	0.0128	3.2	51.6	0.052
1.5	1.7	53.1	0.0148	—	—	—
2	2.5	53.3	0.0132	—	—	—
3	4.2	50.6	0.0143	16.4	38.4	0.062
4	5.6	49.2	0.0140	—	—	—
4.5	6.3	48.5	0.0125	25.2	29.6	0.067
5	7.0	47.8	0.0126	—	—	—
6	8.3	46.5	0.0120	33.2	21.6	0.073
7	9.5	45.3	0.0113	—	—	—
8	10.55	44.25	0.0102	42.2	12.6	0.085
9	11.5	43.3	0.0094	—	—	—
10	12.25	42.55	0.0076	—	—	—
11	13.1	—	—	—	—	—
12	13.7	—	—	—	—	—
14	14.7	—	—	—	—	—
16	15.5	—	—	—	—	—
18	16.05	—	—	—	—	—
20	16.45	—	—	—	—	—
22	16.85	—	—	—	—	—
28	17.25	—	—	—	—	—
39	17.75	—	—	—	—	—
53	18.1	—	—	—	—	—
82	18.1	—	—	—	—	—
87	18.2	—	—	—	—	—
k_1[2] $= \frac{0.8}{54.8} \cdot 2 = 0.029$; k_2 ber. $= 0.09$; $\varkappa$ ber. $= 4.3$			Mittel: 0.0130; $k_1 = 0.030$			

ξ_∞ — 0.0016 $(J_2)_\infty$ 0.0506

die Reaktionsgeschwindigkeit der J_3'-Konzentration proportional ist. Im untersuchten Umfang, das ist bei Konzentrationsbeträgen, die etwa im Verhältnisse 1 : 100 stehen, ist diese Proportionalität streng erfüllt.

---

[1] Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

[2] Vgl. S. 42.

Allerdings erschöpft diese Beziehung den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Gesamt-Jodgehalt nicht notwendig vollständig, denn da — bei konstant gehaltenem $[J']$ — sich mit $[J_3']$ notwendig auch $[J_2]$ proportional[1]) mit verändert, so schliesst die erhaltene Beziehung

Tabelle 17. $\varkappa = 2{\cdot}45$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
0·5	0·4	—	—	—
1	1·25	2·5	35·65	(0·0534)
1·5	2·15	5·25	32·9	0·0612
2	3·05	7·5	30·68	0·0612
2·5	3·85	9·45	28·7	0·0602
3	4·7	11·5	26·65	0·0612
3·5	5·6	13·7	24·45	0·0633
4	6·3	15·45	22·7	0·0635
4·5	6·9	16·9	21·25	0·0628
5	7·55	18·5	19·65	0·0633
6	8·7	21·3	16·85	0·0640
7	9·7	23·7	14·45	0·0642
8	10·55	25·8	12·35	0·0649
9	11·2	27·4	10·7	0·0643
10	11·8	28·9	9·25	0·0644
12	12·75	31·2	6·95	0·0642
14	13·4	32·8	5·35	0·0630
16	13·85	33·9	4·25	(0·0612)
18	14·2	34·8	3·35	(0·0602)
22	14·65	35·85	2·3	—
37	14·7	—	—	—
54	14·8	—	—	—

Mittel: 0·0612
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}141$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0575}$
$k_2 = 0{\cdot}084$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}69$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{14{\cdot}8}{23{\cdot}35} = 0{\cdot}63$	(— 0·0003)	0·1003	—
ber.	0·68	— 0·00062	0·1006	2·58

$$\frac{dx_1}{dt} = [H_2O_2] \cdot [J_3'] \cdot f([J'], [H^{\cdot}] \cdot \cdot)$$

auch einen möglichen Zusammenhang von der Form[2])

[1]) Die bereits S. 31 besprochene Veränderlichkeit der Konstante K_J des Trijodiongleichgewichtes bleibe hier zunächst unberücksichtigt.

[2]) Die Geschwindigkeitskoeffizienten seien in die f-Ausdrücke mit einbezogen.

Tabelle 18.

t	x	$\varkappa = 1{\cdot}76$			$\varkappa = 1{\cdot}80$	$\varkappa = 1{\cdot}74$
		$\varkappa x$	$\bar{a} - \varkappa x$	k		
0·5	0·0	0·0	—	—	—	—
1	1·1	1·95	17·95	0·0900	0·0920	0·0900
1·5	2·1	3·75	16·15	0·0904	0·0920	0·0893
2	2·9	5·15	14·75	0·0870	0·0886	0·0855
2·5	3·75	6·7	13·2	0·0886	0·0900	0·0875
3	4·5	8·0	11·9	0·0894	0·0908	0·0880
3·5	5·2	9·25	10·65	0·0905	0·0925	0·0891
4	5·8	10·3	9·6	0·0905	0·0924	0·0892
5	6·8	12·1	7·8	0·0905	0·0924	0·0888
6·25	7·85	13·95	5·95	0·0912	0·0937	0·0893
7	8·4	14·9	5·0	0·0924	0·0957	0·0910
8	8·9	15·8	4·1	0·0915	0·0950	0·0898
9	9·3	16·5	3·4	0·0905	0·0942	0·0880
10	9·6	17·05	2·85	0·0890	0·0930	0·0865
12	10·15	18·1	1·8	0·0908	0·0952	0·0867
14	10·5	18·7	1·2	0·0905	0·0980	0·0852
16	10·7	19·05	0·85	(0·0883)	0·0980	0·0825
21	10·9	19·4	0·5	(0·0780)	—	0·0712
30	11·05	—	—	—	—	—
40	11·05	—	—	—	—	—
				Mittel: 0·0903		
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}2075$		
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}1165}$		
				$k_2 = 0{\cdot}0910$		
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}75$		

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.	$\dfrac{11{\cdot}05 + 0{\cdot}5}{9{\cdot}35} = 1{\cdot}24$	—	—
ber.	1·28	+ 0·00021	1·81

Tabelle 19.

t	x	t	x
1	0·0	18	7·7
2	0·6	20	8·3
3	1·2	22	8·7
4	1·8	24	9·05
5	2·4	27	9·45
6	3·0	32	9·65
7	3·7	38	10·0
8	4·25	48	10·4
9	4·65	56	(10·4)
10	5·1	65	10·75
11	5·55	75	10·8
13	6·25		
14	6·65		
16	7·25		

$$k_1{}^{1)} = \frac{0{\cdot}6}{55{\cdot}75} = \mathbf{0{\cdot}0108}$$

[1] Vgl. S. 42.

Tabelle 20. $\varkappa = 2{\cdot}3$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
0·75	0·7	—	—	—
1	1·25	1·25	33·15	0·0644
1·5	2·2	3·45	30·95	(0·0613)
2	3·2	5·75	28·65	0·0635
2·5	4·15	7·95	26·45	0·0654
3	4·95	9·8	24·6	0·0647
3·5	5·8	11·75	22·65	0·0660
4	6·45	13·25	21·15	0·0650
5	7·8	16·35	18·05	0·0659
6	8·95	19·0	15·4	0·0665
7	9·9	21·2	13·2	0·0665
8	10·7	23·0	11·4	0·0660
9	11·35	24·5	9·9	0·0655
10	11·95	25·9	8·5	0·0657
11	12·4	26·9	7·5	0·0645
13	13·3	29·0	5·4	0·0656
15	13·85	30·25	4·15	0·0644
18	14·5	31·8	2·6	0·0650
21	14·8	32·45	1·95	(0·0617)
25	15·05	—	—	—
33	15·15	—	—	—

Mittel: 0·0653

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}150$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0653}$

$k_2 = 0{\cdot}085$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}67$

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.	$\frac{15{\cdot}1}{20{\cdot}9} = 0{\cdot}72$	—	--
ber.	0·77	— 0·00041	2·38

Tabelle 21.

Tabelle Nr.	$[H^{\cdot}] \cdot 10^7$	$[J']_{\text{Mittel}}$	$[J_3']$	k_1	$\frac{k_1}{[J_3']}$
10	81·3	0·00621	0·00127	0·00186	1·46
11			0·00512	0·0074	1·44
12	6·77	0·0298	0·00512	0·0201	3·9
13			0·0209	0·0860	4·1
14		0·0604	0·0210	0·0360	1·71
15			0·0550	0·094	1·71
16	4·07	0·122	0·0206	0·029	1·41
17			0·0415	0·0575	1·39
18			0·0814	0·1165	1·43
19	6·77	0·125	0·0206	0·0108	0·53
20			0·121	0·0653	0·54

$$\frac{dx_1}{dt} = [H_2O_2] \, . \, [J_3'] \, . \, f_1([J'], [H^{\cdot}] \cdot \cdot) + [H_2O_2] \, . \, [J_2] \, . \, f_2([J'], [H^{\cdot}] \cdot \cdot)$$

ein, wo

$$f = f_1 + \frac{K_J f_2}{[J']} = \frac{[J'] f_1 + K_J f_2}{[J']}.$$

Eine derartige Formulierung, also die Koexistenz zweier, in verschiedenem Tempo nach gleichem ($f_1 \sim f_2$) oder verschiedenem Gesetz vor sich gehender H_2O_2-Umsetzungen, mit J_3' einerseits und mit J_2 andererseits, wurde in der Tat aus mancherlei Gründen vermutet und schien zunächst den erhaltenen Geschwindigkeitsmessungen zugrunde zu liegen. Vorweg sei indessen bemerkt, dass ungeachtet der Wahrscheinlichkeit, die einem solchen Mechanismus beizumessen war, dieser trotz verschiedenartiger Ansätze nicht verifiziert werden konnte. Jedenfalls aber musste vorerst die

VIII. Kinetik in bezug auf Jodion

ermittelt werden, zumal zu erwarten stand, dass der vermeintliche Mechanismus hier zum Ausdruck komme. Die nachfolgenden Versuche (Tab. 22—50)[1]) beziehen sich auf verschiedene J'-Konzentrationen,

Tabelle 22.

$\varkappa = 1{\cdot}0.$

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	1·9	—	—	—
1	4·2	8·6	(0·206)	0·206
1·5	6·25	6·55	0·237	0·211
2	7·85	4·95	0·243	0·228
2·5	8·9	3·9	0·207	0·223
3	9·7	3·1		0·218
3·5	10·45	2·35	0·222	0·222
4	10·9	1·9	0·185	0·216
5	11·55	1·25	0·182	0·209
6	11·9	0·9	0·143	0·197
7	12·2	0·6	0·176	0·194
10	12·65	—	—	—
16	12·8	—	—	—

Mittel$_{\text{Anfg.}}$: 0·24
$k_1 = 0{\cdot}55$
$k_{2\,\text{ber.}} = 0{\cdot}00156$
$\varkappa_{\text{ber.}} = 1{\cdot}003$

1) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

Tabelle 23. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·9	—	—	—
1	2·5	10·6	(0·122)	0·122
1·5	4·0	9·1	0·132	0·127
2	5·3	7·8	0·134	0·129
2·5	6·4	6·7	0·132	0·130
3	7·3	5·8	0·125	0·129
3·5	8·05	5·05	0·120	0·128
4	8·65	4·45	0·116	0·125
5	9·65	3·45	0·111	0·122
6	10·45	2·65	0·114	0·120
7	11·1	2·0	0·122	0·121
9	12·0	1·1	0·130	0·123
18	13·15	—	—	—

Mittel $_{\text{Anfg.}}$: 0·130

$k_1 =$ **0·300**

k_2 ber. $=$ 0·0024

$\varkappa$ ber. $=$ 1·008

Tabelle 24. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·25	—	—	—
1	0·95	—	—	—
1·5	1·8	13·5	0·053	0·0530
2	2·65	12·65	0·056	0·0547
2·5	3·4	11·9	0·053	0·0543
3	4·05	11·25		0·0528
3·5	4·75	10·55	0·052	0·0534
4	5·3	10·0	0·046	0·0522
5	6·35	8·95	0·048	0·0513
6	7·2	8·1	0·043	0·0497
7	8·0	7·3	—	0·0490
8	8·6	6·7	—	0·0472
9	9·2	6·1	—	0·0465
11	10·25	5·05	—	0·0453
13	11·05	4·25	—	0·0446
15	11·7	3·6	—	0·0428
18	12·45	2·85	—	0·0413
21	13·15	2·15	—	0·0408
25	13·8	1·5	0·034	0·0399
29	14·2	1·1	—	—
37	14·8	0·5	—	—
43	15·1	—	—	—
52	15·25	—	—	—

Mittel $_{\text{Anfg.}}$: 0·054

$k_1 =$ **0·124**

k_2 ber. $=$ 0·0050

$\varkappa$ ber. $=$ 1·04

Tabelle 25.

t	x	$(\varkappa = 1{\cdot}0)$ $\bar{a} - \bar{x}$	$(\varkappa = 1{\cdot}0)$ (k_p)	$\varkappa = 1{\cdot}1$ $\varkappa\bar{x}$	$\varkappa = 1{\cdot}1$ $\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	$\varkappa = 1{\cdot}1$ k
1	1·05	—	—	—	—	—
1·5	1·55	14·35	0·0298	0·55	14·3	0·0327
2	2·0	13·9	0·0276	1·05	13·8	0·0318
3	2·95	12·95	0·0307	2·1	12·75	0·0331
4	3·8	12·1	0·0294	3·05	11·8	0·0333
5	4·4	11·5	0·0221	3·7	11·15	0·0313
6	5·0	10·9	0·0233	4·35	10·5	0·0301
7	5·6	10·3	0·0246	5·0	9·85	0·0297
8	6·15	9·75	0·0238	5·6	9·25	0·0294
9	6·6	9·3	0·0205	6·1	8·75	0·0287
10	7·05	8·85	—	6·6	8·25	0·0284
12	7·8	8·1	0·0192	7·45	7·4	0·0275
14	8·45	7·45	—	8·15	6·7	0·0266
17	9·3	6·6	0·0175	9·1	5·75	0·0258
20	9·95	5·95	—	9·8	5·05	0·0246
24	10·55	5·35	—	10·45	4·4	0·0230
		Mittel$_{\text{Anfg.}}$: 0·029 $k_1 = \mathbf{0{\cdot}067}$ $k_2$ber. $= 0{\cdot}0078$ $\varkappa$ber. $= 1{\cdot}12$				

Tabelle 26. $\varkappa = 1{\cdot}15$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	1·8	—	—	—
2	4·4	3·0	13·7	0·086
2·5	5·6	4·35	12·35	0·087
3	6·8	5·75	10·95	0·092
3·5	7·7	6·8	9·9	0·091
4	8·5	7·7	9·0	0·089
5	10·0	9·45	7·25	0·090
6	11·4	11·0	5·7	0·093
7	12·3	12·1	4·6	0·092
8	12·9	12·8	3·9	0·090
9	13·5	13·45	3·25	0·089
10	14·0	14·05	2·65	0·089
11	14·5	14·65	2·05	0·091
13	15·15	15·4	1·3	0·092
17	15·8	—	—	—
20	16·1	—		Mittel: 0·029
30	16·3	—		$k_1 + k_2 = 0{\cdot}207$
40	16·3	—		$k_1 = \mathbf{0{\cdot}180}$
				$k_2 = 0{\cdot}027$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}90$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{16{\cdot}3}{2{\cdot}4} = 6{\cdot}8$	$+0{\cdot}00156$	0·04764	—
ber.	6·7	$+0{\cdot}00120$	0·04800	1·15

bei jeweils gleichgehaltener $H^{\cdot}$-Konzentration; die Wahl von $[J_3']$ richtete sich zum gut Teil nach der Nötigung, bei möglichst weit variiertem $J']$ im zugänglichen Messbereiche zu bleiben. Die erhaltenen Ge-

Tabelle 27.

t	x	$\varkappa = 1{\cdot}60$			$\varkappa = 1{\cdot}67$		
		$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	2·4	—	—	—	4·0	45·8	(0·0454)
3·5	10·0	16·0	33·8	0·0510	16·7	33·1	0·0539
4	11·3	—	—	—	18·85	30·95	0·0530
4·5	12·4	—	—	—	20·7	29·1	0·0543
5	13·5	21·6	28·2	0·0514	22·5	27·3	0·0544
5·5	14·6	—	—	—	24·4	25·4	0·0550
6	15·4	—	—	—	25·7	24·1	0·0544
6·5	16·5	—	—	—	27·55	22·25	0·0556
7	17·3	—	—	—	28·9	20·9	0·0550
7·5	18·15	—	—	—	30·3	19·5	0·0558
8	18·9	30·25	19·55	0·0520	31·5	18·3	0·0557
8·5	19·45	—	—	—	32·4	17·4	0·0551
9	20·2	—	—	—	33·7	16·1	0·0558
10	21·25	—	—	—	35·45	14·35	0·0551
11	22·3	—	—	—	37·2	12·6	0·0553
12	23·1	37·0	12·8	0·0500	38·6	11·2	0·0548
13	23·8	—	—	—	39·7	10·1	0·0542
14	24·55	—	—	—	41·0	8·8	0·0546
15	25·2	—	—	—	42·1	7·7	0·0547
16	25·6	—	—	—	42·7	7·1	0·0535
17	26·1	41·7	8·1	0·0469	43·6	6·2	0·0538
18	26·5	—	—	—	44·25	5·55	0·0536
20	27·3	—	—	—	45·55	4·25	0·0540
22	27·8	—	—	—	46·4	3·4	0·0535
25	28·4	45·4	4·4	0·0426	47·4	2·4	0·0531
31	29·4	—	—	—	—	—	—
45	29·9	—	—	—	—	—	—
51	30·1	—	—	—	—	—	—
62	30·1	—	—	—	—		

Mittel: 0·0545
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}1253$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0750}$
$k_2 = 0{\cdot}0503$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}84$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{30{\cdot}1}{19{\cdot}7} = 1{\cdot}53$	$+0{\cdot}00101$	0·04859	—
ber.	1·49	$+0{\cdot}00085$	0·04875	1·66

schwindigkeitskoeffizienten k_1 sind dann natürlich nur nach Reduktion auf gleichen J_3'-Gehalt miteinander vergleichbar, und diesen Vergleich (bezogen auf $[J_3'] = 1$) vermittelt die Zusammenstellung Tab. 51 sowie

Tabelle 28. $\varkappa = 1.0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	1·35	—	—	—
1	3·05	12·3	0·109	0·109
1·5	4·45	10·85	0·109	0·109
2	5·65	9·65	0·102	0·107
2·5	6·75	8·55	0·105	0·106
3	7·65	7·65	0·097	0·104
3·5	8·4	6·9	0·090	0·102
4	9·0	6·3	0·079	0·099
5	10·1	5·2	0·083	0·095
6	11·05	4·25	0·088	0·094
7	11·8	3·5	0·084	0·092
8	12·35	2·95	0·074	0·090
9	12·85	2·45	0·080	0·089
11	13·5	1·8	0·077	0·085
14	14·25	1·05	—	—
19	15·05	0·25	—	—
24	15·4	—	—	—
30	15·5	—	—	—
			Mittel$_{2\cdot5'}$: 0·106	0·108
			$k_1 = \mathbf{0{\cdot}244}$	
			k_2 ber. $= 0{\cdot}00155$	
			$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}007$	

Tabelle 29. $\varkappa = 1.0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	1·5	—	—	—
1·5	2·4	12·4	0·0609	0·0609
2	3·2	11·6	0·0579	0·0594
2·5	4·0	10·8	0·0621	0·0602
3	4·7	10·1	0·0582	0·0598
3·5	5·35	9·45	0·0578	0·0594
4	6·05	8·75		0·0606
5	7·0	7·8	0·0556	0·0579
6	7·95	6·85	0·0564	0·0576
7	8·8	6·0	0·0575	0·0576
8	9·4	5·4	0·0458	0·0559
9	9·9	4·9	0·0422	0·0542
10	10·35	4·45	0·0418	0·0528
12	11·1	3·7	0·0401	0·0505
15	11·95	2·85	0·0378	0·0478
18	12·7	2·1	0·0442	0·0470
21	13·25	1·55	0·0439	0·0467
25	13·75	1·05	0·0423	0·0428
30	14·1	0·7	—	—
			Mittel$_{3\cdot5'}$: 0·059	
			$k_1 = \mathbf{0{\cdot}136}$	
			k_2 ber. $= 0{\cdot}0024$	
			$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}02$	

die dazugehörigen Fig.[1]) 13 und 14, bei deren letzterer der Massstab so gewählt ist, dass die Versuchsdaten, die in Fig. 13 nur auszugsweise Aufnahme finden konnten, zur Gänze eingetragen sind.

Tabelle 30.

$\varkappa = 1{\cdot}1$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
1	0·15	—	—	—	—
1·5	0·6	0·5	15·35	0·0278	0·0278
2	1·0	0·95	14·9	0·0258	0·0268
3	1·75	1·75	14·1	0·0240	0·0259
4	2·35	2·4	13·45	0·0205	0·0238
5	2·85	3·0	12·85	0·0198	0·0228
6	3·45	3·6	12·25	0·0208	0·0224
7	3·9	4·15	11·7	0·0200	0·0217
9	4·75	5·1	10·75	0·0184	0·0211
11	5·6	6·0	9·85	0·0190	0·0200
13	6·3	6·75	9·1	0·0172	0·0200
15	6·95	7·5	8·35	0·0187	0·0199
18	7·75	8·35	7·5	0·0155	0·0183
21	8·45	9·15	6·7	0·0155	0·0186
25	9·25	10·0	5·85	0·0163	0·0180
29	10·0	10·85	5·0	—	—
33	10·6	11·5	4·35	—	—
37	11·05	12·0	3·85	—	—
41	11·4	12·4	3·45	—	—
50	12·05	13·1	2·75	0·0110	0·0155
55	12·4	13·5	2·35	—	—
63	12·8	13·95	1·9	—	—

Mittel Anfg.: 0·026
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}060$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}054}(5)$
$(k_2 = 0{\cdot}005(5))$
$(\bar{k}_2 = 0{\cdot}86)$

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender J'-Konzentration ab. Tab. 51 enthält in der 7. Kolumne die Potenz π

$$\pi = \frac{\varDelta \log \frac{k_1}{[J_3']}}{\varDelta \log [J']},$$

nach welcher diese Abnahme in dem betreffenden Intervalle erfolgt; unter den untersuchten Verhältnissen liegt π zwischen -1 und -2. Dies veranlasste, im Sinne des vermuteten, mit der Rolle des J_3'-Ions

[1]) Ausgezogene Kurven 1 und 2, bzw. 1—7; die zugehörigen Werte sind durch $\times$ markiert.

Tabelle 31.

t	x	($\varkappa = 1·0$)			$\varkappa = 1·33$		
		$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	(k)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·6	—	—	—	—	—	—
2	1·15	19·95	0·0118	0·0118	0·75	19·75	0·0162
3	1·6	19·5	0·0099	0·0109	—	—	—
4	2·0	19·1	0·0090	0·0102	—	—	—
5	2·35	18·75		0·0097	—	—	—
6	2·8	18·3	0·0092	0·0099	3·0	17·5	0·0137
7	3·15	17·95		0·0096	—	—	—
8	3·6	17·5	0·0097	0·0098	—	—	—
9	4·0	17·1		0·0099	—	—	—
10	4·35	16·75	0·0095	0·0097	—	—	—
12	4·9	16·15	0·0079	0·0094	5·85	14·65	0·0133
14	5·4	15·7	0·0061	0·0089	—	—	—
16	5·95	15·15	0·0078	0·0094	—	—	—
18	6·4	14·7	0·0066	0·0085	7·85	12·65	0·0123
20	6·95	14·15	—	0·0030	—	—	—
25	7·7	13·4	—	0·0077	9·6	10·9	0·0112
35	8·95	12·15	Mittel $_{\text{Anfg.}}$: 0·0105		—	—	—
40	9·5	11·6			—	—	—
50	10·45	10·65	$k_1 =$ **0·024**		—	—	—
57	10·9	10·2	$k_{2\,\text{ber.}} = 0·0078$		13·9	6·6	0·0088
65	11·3	9·8	$\varkappa_{\text{ber.}} = 1·33$		—	—	—

Tabelle 32.

$\varkappa = 1·0.$

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
1	0·7	—	—	—
1·5	1·25	8·05	0·0574	0·0574
2	1·75	7·55	0·0557	0·0565
2·5	2·25	7·05	0·0595	0·0575
3	2·75	6·55	0·0639	0·0591
3·5	3·2	6·1	0·0618	0·0595
4	3·6	5·7	0·0589	0·0595
4·5	4·1	5·2		0·0625
5	4·35	4·95	0·0612	0·0600
6	5·05	4·25		0·0612
7	5·55	3·75	0·0603	0·0601
8	6·0	3·3	0·0555	0·0593
9	6·4	2·9	0·0561	0·0592
10	6·8	2·5	0·0645	0·0595
11	7·1	2·2	0·0555	0·0592
13	7·65	1·65	0·0625	0·0598
15	8·05	1·25	0·0603	0·0598
18	8·45	0·85	0·0628	0·0603
22	8·8	0·5	(0·0524)	0·0590
		—	Mittel: 0·0597	0·0595
			$k_1 =$ **0·137**	
			$k_{2\,\text{ber.}} = 0·00174$	
			$\varkappa_{\text{ber.}} = 1·013$	

Tabelle 33. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
1	0·6	—	—	—
2	1·35	10·05	0·0312	0·0312
3	2·1	9·3	0·0337	0·0325
4	2·8	8·6	0·0340	0·0329
5	3·45	7·95	0·0341	0·0332
6	4·05	7·35	0·0341	0·0334
7	4·65	6·75		0·0340
8	5·05	6·35	0·0318	0·0330
9	5·5	5·9	0·0319	0·0328
10	5·9	5·5	0·0305	0·0326
12	6·6	4·8		0·0320
14	7·25	4·15	0·0306	0·0320
16	7·75	3·65	—	(0·0314)
19	8·35	3·05	—	(0·0305)
22	8·75	2·65	—	(0·0290)
26	9·3	2·1	—	(0·0284)
30	9·75			
			Mittel Anfg.: 0·0324	0·0327
			$k_1 =$ **0·0745**	
			k_2 ber. = 0·0025	
			$\varkappa$ ber. = 1·03	

Tabelle 34. $\varkappa = 3{\cdot}3$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·4	—	—	—
2	0·8	1·3	71·3	0·0087
3	1·35	3·15	69·45	0·0096
4	1·75	4·5	68·1	0·0093
5	2·15	5·8	66·8	0·0090
6	2·55	7·1	65·5	0·0089
8	3·3	9·6	63·0	0·0088
10	4·05	12·0	60·0	0·0092
12	4·8	14·5	58·1	0·0088
15	6·1	18·8	53·8	0·0093
17	6·8	21·1	51·5	0·0093
19	7·7	24·0	43·6	0·0097
21	8·4	26·4	46·2	0·0098
23	9·1	28·6	44·0	0·0099
25	9·7	31·0	41·6	0·0100
28	10·85	34·6	38·0	0·0104
30	11·62	37·1	35·5	0·0107
32	12·25	39·1	33·5	0·0108
34	12·9	41·3	31·3	0·0111
37	13·85	44·5	28·1	0·0115
40	14·5	46·6	26·0	0·0115
43	15·4	49·5	23·4	0·0118
46	16·15	52·1	20·0	0·0122
49	17·0	54·8	17·8	0·0127
				Mittel 23': 0·0092
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0212$
$\xi_{58'}$		$(J_2)_{58'}$		$k_1 =$ **0·0064**
— 0·00085		0·00450		($k_2 = 0{\cdot}0148$)
				($\bar{k}_2 = 0{\cdot}97$)

Tabelle 35. $\varkappa = 2{\cdot}0$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
5[1]	6·0	—	—	—
6	6·8	1·6	30·6	0·0221
8	8·4	4·8	27·4	0·0234
10	9·6	7·2	25·0	0·0220
12	11·2	10·4	21·8	0·0242
14	11·9	11·8	20·4	0·0220
16	13·0	14·0	18·2	0·0225
18	13·95	15·9	16·3	0·0227
20	14·8	17·6	14·6	0·0229
25	16·4	20·8	11·4	0·0225
28	17·8	23·6	8·6	0·0249
35	18·7	25·4	6·8	0·0225
41	20·1	28·2	4·0	0·0244

Mittel: 0·0230
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0529$
$\mathbf{k_1 = 0{\cdot}0264}$
$k_2 = 0{\cdot}0264$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}89$

	$[H_2O_2]_{41'}$	$\mu_{41'}$	$\xi_{41'}$	$(J_2)_{41'}$	$\varkappa$
gef.:	3·9 ccm	$\frac{20{\cdot}1}{44{\cdot}2 - 20{\cdot}1 - 3{\cdot}9} = 0{\cdot}995$	$+0{\cdot}0007$	0·0483	
ber.:	—	1·0	0·0000	0·0490	$\frac{44{\cdot}2 - 3{\cdot}9}{20{\cdot}1} = 2{\cdot}005$

Tabelle 36. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·6	—	—	—
1	1·65	38·45	0·0236	0·0236
1·5	2·65	37·15	0·0231	0·0233
2	3·7	36·1		0·0239
2·5	4·55	35·25	0·0228	0·0231
3	5·45	34·35	0·0225	0·0230
4	7·15	32·65	0·0221	0·0237
5	8·55	31·25	0·0190	0·0219
6	9·75	30·05	0·0170	0·0211
7	10·8	29·0	0·0154	0·0202
8	11·75	28·05	0·0147	0·0193
9	12·6	27·2	0·0134	0·0187
10	13·4	26·4	—	—
12	14·9	24·9	—	—
15	16·7	23·1	—	—
			Mittel$_{4'}$: 0·023	0·0234
			$\mathbf{k_1 = 0{\cdot}053}$	
			k_2 ber. $= 0{\cdot}0024$	
			$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}05$	

[1]) Infolge anfänglicher Versuchsstörungen konnten die Ablesungen erst etwas später einsetzen.

Tabelle 37. $\varkappa = 1.3$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k_p	k
1	0·5	—	—	—	—
2	1·35	1·1	44·2	0·0107	0·0107
3	2·15	2·15	43·1	0·0105	0·0106
4	2·9	3·1	42·2	0·0097	0·0103
5	3·6	4·05	41·25	0·0099	0·0102
6	4·3	4·95	40·25	0·0096	0·0100
7	5·0	5·9	39·4		0·0101
8	5·6	6·65	38·65	0·0093	0·0098
9	6·2	7·45	37·85	0·0091	0·0097
10	6·8	8·2	37·1	0·0087	0·0096
12	7·9	9·65	35·65	0·0086	0·0095
14	8·9	10·9	34·4	—	0·0092
16	9·75	12·0	33·3	—	0·0089
18	10·6	13·15	32·15	0·0076	0·0087
20	11·35	14·1	31·2	—	—
23	12·45	15·55	29·75	—	—
27	13·8	17·3	28·0	0·0066	0·0080
30	14·75	18·55	26·75	—	—
34	15·85	20·0	25·3	—	—
38	16·9	21·35	23·95	0·0059	0·0075
43	18·45	23·35	21·95	—	—

Mittel Anfg.: 0·0105
$k_1 + k_2 = 0·0242$
$k_1 =$ **0·0186**
$(k_2 = 0·0056)$
$(\bar{k}_2 = 0·88)$

Tabelle 38.

t	x	$(\varkappa = 1·0)$		$\varkappa = 1·4$			$\varkappa = 1·5$		
		$a - x$	(k_p)	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	0·25	15·1		0·35	15·0	0·010	0·35	15·0	0·0100
2	0·45	14·9	0·00646	—	—	—	0·65	14·7	0·0094
6	1·35	14·0		—	—	—	2·05	13·3	0·0104
8	1·7	13·65	0·00618	2·4	12·95	0·0092	2·55	12·8	0·0099
13	2·75	12·6	0·00563	—	—	—	4·15	11·2	0·0098
17	3·15	12·3		—	—	—	4·75	10·6	0·0095
20	3·7	11·65	0·00567	5·2	10·15	0·0090	5·55	9·8	0·0097
23	4·1	11·25	0·00506	—	—	—	6·15	9·2	0·0097
26	4·45	—	—	—	—	—	6·7	8·65	0·0096
29	4·85	—	—	—	—	—	7·3	8·05	0·0097
33	5·3	—	—	7·4	7·95	0·0087	7·95	7·4	0·0096
37	5·75	—	—	—	—	—	8·65	6·7	0·0098
41	6·2	—	—	—	—	—	9·3	6·05	0·0098
49	6·9	—	—	—	—	—	10·35	5·6	0·0098
52	7·05	—	—	9·9	5·45	0·0086	10·6	4·75	0·0098

($\varkappa = 1·0$): Mittel Anfg.: 0·0065
$k_1 =$ **0·0150**

($\varkappa = 1·5$): Mittel: 0·0098
$k_1 + k_2 = 0·0225$
$k_1 =$ **0·0150**
$k_2 = 0·0075$
$\bar{k}_2 = 0·95$

Tabelle 39. $\varkappa = 2{\cdot}0$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
0·5	0·2	—	—	—
1	0·45	0·5	63·5	0·00682
2	0·95	1·5	62·5	0·00688
3	1·55	2·7	61·3	0·00748
4	2·05	3·7	60·8	0·00740
5	2·5	4·6	59·4	0·00720
6	2·9	5·4	58·6	0·00697
7	3·4	6·4	57·6	0·00705
8	3·85	7·3	56·7	0·00701
10	4·75	9·1	54·9	0·00701
12	5·7	11·0	53·0	0·00712
14	6·45	12·5	51·5	0·00698
16	7·3	14·2	49·8	0·00704
18	8·1	15·8	48·2	0·00704
21	9·15	17·9	46·1	0·00695
24	10·2	20·0	44·0	0·00691
27	11·15	21·9	42·1	0·00692
30	12·2	24·0	40·0	0·00692
33	13·0	25·6	38·4	0·00682
36	13·85	27·3	36·7	0·00681
39	14·7	29·0	35·0	0·00681
43	15·85	31·3	32·7	0·00686
47	16·85	33·3	30·7	0·00687
51	17·75	35·1	28·9	0·00685

Mittel: 0·0070
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0161$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}00805}$
$k_2 = 0{\cdot}00805$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}81$

	$[H_2O_2]_{51'}$	$\mu_{51'}$	$\varkappa$
gef.:	28·4 ccm	$\frac{17{\cdot}75}{64{\cdot}4 - 17{\cdot}75 - 28{\cdot}4} = 0{\cdot}975$	—
ber.:	—	1·0	2·03

Tabelle 40. $\varkappa = 1{\cdot}1$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k_p	k
2	0·8	0·35	10·9	0·0167	(0·0138)
3	1·25	0·8	10·35	0·0167	0·0162
4	1·55	1·15	10·1	0·0167	0·0157
6	2·15	1·8	9·35	0·0146	0·0153
8	2·8	2·55	8·6	0·0182	0·0161
10	3·4	3·2	7·95	0·0171	0·0164
12	4·0	3·8	7·35	0·0170	0·0164
15	4·65	4·6	6·55	0·0166	0·0165
18	5·2	5·2	5·95	(0·0139)	0·0161
21	5·7	5·7	5·45	(0·0127)	0·0155

Mittel: 0·0167 0·0161
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0370$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0337}$
$[k_2 = 0{\cdot}0033]$
$[\bar{k}_2 = 1{\cdot}04]$

verträglichen Zusammenhanges S. 52 den Befunden versuchsweise eine Beziehung von der Form

$$\frac{k_1}{[J_3']} = \frac{A[J'] + B}{[J']^2}$$

zugrundezulegen, wonach die Geschwindigkeit jeder der über J_3' und J_2 führenden Parallelreaktionen verkehrt proportional der J'-Konzen-

Tabelle 41.

t	x	($\varkappa = 1{\cdot}0$)		$\varkappa = 2{\cdot}0$		
		$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
2	1·5	—	—	—	—	—
4	3·7	154·8	0·00294	4·4	152·6	0·00618
5	4·5	154·0		6·0	151·0	0·00564
6	5·75	152·75	0·00290	8·5	148·5	0·00604
7	6·65	151·85	0·00256	10·3	146·7	0·00589
8	7·5	151·0		12·0	145·0	0·00577
9	8·5	150·0	0·00267	14·0	143·0	0·00579
10	9·4	149·1	0·00261	15·8	141·2	0·00576
11	10·25	148·25	0·00248	17·5	139·5	0·00570
12	11·2	—	—	19·4	137·6	0·00573
15	13·65	—	—	24·3	132·7	0·00563
17	15·55	—	—	28·1	128·9	0·00570
19	17·0	—	—	31·0	126·0	0·00563
21	18·75	139·75	—	34·5	122·5	0·00566
23	20·05	138·45	0·00203	37·1	119·9	0·00560
25	21·8	—	—	40·6	116·4	0·00560
27	23·3	—	—	43·6	113·4	0·00566
29	24·7	—	—	46·4	110·6	0·00563
31	26·05	—	—	49·1	107·9	0·00563
33	27·35	—	—	51·7	105·3	0·00560
36	29·4	—	—	55·8	101·2	0·00562
40	32·0	—	—	61·0	96·0	0·00563
44	34·3	—	—	65·6	91·4	0·00561
48	36·75	121·75	—	70·5	86·5	0·00562
52	38·95	119·55	0·00198	74·9	82·1	0·00562
56	40·95	—	—	78·9	78·1	0·00562
57	41·55	—	—	80·1	76·9	0·00563
61	43·45	115·05	—	83·9	73·1	0·00563
65	45·3	113·2	0·00176	87·6	69·4	0·00562
			0·00290			Mittel: 0·0057
			$k_1 = 0{\cdot}0067$			$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0131$
						$k_1 =$ **0·0065**
						$k_2 = 0{\cdot}0065$
						$\bar{k}_2 = 0{\cdot}83$

	$[H_2O_2]_{65'}$	$\mu_{65'}$	$\xi_{65'}$	$(J_2)_{65'}$	$\varkappa$
gef.:	70·0 cm	$\frac{45{\cdot}3}{160{\cdot}0 - 45{\cdot}3 - 70{\cdot}0} = 1{\cdot}01$	0·0000	0·00381	—
ber.:	—	1·00	0·0000	0·00382	1·98

Tabelle 42.

$\varkappa = 2{\cdot}0$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
0·5	2·0	4·0	618·0	0·00560
2	8·1	16·2	605·8	0·00573
5	19·6	39·2	582·8	0·00565
7	26·8	53·6	568·4	0·00559
8	30·5	61·0	561·0	0·00569
9	34·5	69·0	553·0	0·00567
10	37·5	75·0	547·0	0·00558
11	40·9	81·8	540·2	0·00555
12	44·2	88·4	533·6	0·00555
16	57·0	114·0	508·0	0·00550
17	60·3	120·6	501·4	0·00552
18	63·5	127·0	495·0	0·00552
19	66·6	133·2	488·8	0·00550
20	69·6	139·6	482·4	0·00550
21	72·6	145·2	476·8	0·00550
22	75·5	151·0	471·0	0·00548
23	78·45	156·9	465·1	0·00542
24	81·3	162·6	459·4	0·00545
25	84·1	168·2	453·8	0·00548
26	87·0	174·0	448·0	0·00548
27	89·9	179·8	442·2	0·00549
28	92·5	185·0	437·0	0·00548
29	95·2	190·4	431·6	0·00548
30	98·0	196·0	426·0	0·00548
31	100·7	201·4	420·6	0·00549
32	103·3	206·6	415·6	0·00548
35	111·1	222·6	399·6	0·00548
36	113·65	227·3	394·7	0·00548
37	116·2	232·4	389·6	0·00548
38	118·65	237·3	384·7	0·00550
39	121·1	242·2	379·8	0·00549
40	123·5	247·0	375·0	0·00550
41	125·9	251·8	370·2	0·00549
42	128·15	256·3	365·7	0·00548
43	130·5	261·0	361·0	0·00552
44	132·7	265·4	356·6	0·00549
46	137·1	274·2	347·8	0·00549
48	141·5	283·0	339·0	0·00549
50	145·6	291·2	330·8	0·00548
52	149·7	299·4	322·6	0·00548
54	153·6	307·2	314·8	0·00548
56	157·4	314·8	307·2	0·00547
59	163·1	326·2	295·8	0·00547
62	168·6	237·2	284·8	0·00549
64	172·0	344·0	278·0	0·00547
66	175·4	350·8	271·2	0·00545
68	178·75	357·5	264·5	0·00548
70	182·1	364·2	257·8	0·00546
72	185·3	370·6	251·4	0·00546
74	188·4	376·8	245·2	0·00547
77	193·0	386·0	236·0	0·00546
80	197·3	394·6	227·4	0·00546

Tabelle 42 (Fortsetzung).

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
83	201·5	403·0	219·0	0·00546
86	205·5	411·0	211·0	0·00547
89	209·5	419·0	203·0	0·00546
95	207·15	434·3	187·7	0·00548
98	220·65	441·3	180·7	0·00548
101	224·0	448·0	174·0	0·00546
104	227·2	454·4	167·6	0·00548
107	230·4	460·8	161·2	0·00547
110	233·4	466·8	155·2	0·00548
114	237·2	474·4	147·6	0·00548
119	241·65	483·3	138·7	0·00547
124	245·9	491·8	130·2	0·00548
129	249·8	499·6	122·4	0·00548
135	254·3	508·6	113·4	0·00548

Mittel[1]: 0·00548

	$\xi_{135'}$	$(J_2)_{135'}$
gef.:	0·0000	0·00379
ber.:	0·0000	0·00380

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0126$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0063}$
$k_2 = 0{\cdot}0063$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}80$

Tabelle 43. $\varkappa = 3{\cdot}2$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
5	1·7	—	—	—
6	2·3	—	—	—
7	2·75	3·35	49·45	(0·0142)
8	3·1	4·5	48·5	0·0123
10	3·85	6·9	45·9	0·0122
12	4·6	9·3	43·5	0·0120
14	5·35	11·7	41·1	0·0122
17	6·5	15·4	37·4	0·0125
18	6·85	16·5	36·3	0·0125
20	7·5	18·6	34·2	0·0126
21	7·9	19·8	33·0	0·0127
23	8·5	21·8	31·0	0·0128
26	9·3	24·3	28·5	0·0127
30	10·25	27·4	25·4	0·0127
32	10·8	29·1	23·7	0·0129
38	11·9	32·7	20·1	0·0127
41	12·45	34·4	18·4	0·0127
43	12·8	35·5	17·3	0·0127
46	13·4	37·5	15·3	0·0131
50	13·75	38·6	14·2	0·0127
55	14·2	40·0	12·8	0·0123
60	14·8	42·0	10·8	0·0125
68	15·4	43·8	9·0	0·0122
79	16·1	46·1	6·7	0·0121
86	16·6	47·7	5·1	0·0125

[1]) Unter Minderbewertung der ersten Ablesungen.

Tabelle 43 (Fortsetzung).

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a}-\varkappa\bar{x}$	k
97	17·2	49·6	3·2	0·0132
105	17·5	50·5	2·3	(0·0136)
117	17·6	—	—	—
				Mittel: 0·0126
				$k_1+k_2=0·0290$
				$k_1=$ **0·0091**
				$k_2=0·0199$
				$\bar{k}_2=0·67$

	$[H_2O_2]_{117'}$	$\mu_{117'}$	$\xi_{117'}$	$(J_2)_{117'}$	$\varkappa$
gef.:	1·5 ccm	$\frac{17·6}{61·0-17·6-1·5}=0·42$	—	—	—
ber.:	—	0·456	— 0·00183	0·05083	3·38

Tabelle 44. $\varkappa = 1·0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	1·2	—	—	—
1·5	1·9	41·3	0·0146	0·0146
2	2·6	40·6	0·0148	0·0147
2·5	3·35	39·85		0·0152
3	3·95	39·25	0·0147	0·0147
3·5	4·5	38·7	0·0123	0·0142
4	5·0	38·2	0·0113	0·0137
5	6·0	37·2	0·0115	0·0132
6	6·95	36·25	0·0112	0·0128
7	7·85	35·35	0·0109	0·0124
8	8·65	34·55	0·0099	0·0121
9	9·45	33·75	0·0102	0·0118
10	10·1	33·1	0·0084	0·0115
11	10·8	32·4	0·0093	0·0113
12	11·4	31·8	0·0081	0·0110
14	12·45	30·75	0·0073	0·0104
16	13·45	29·75	0·0072	0·0100
18	14·35	28·85	0·0067	0·0096
20	15·15	28·05	0·0061	0·0092
23	16·25	26·95	—	—
26	17·2	26·0	—	—
30	18·4	24·8	—	—
34	19·35	23·85	—	—
39	20·4	22·8	—	—
44	21·6	21·6	—	—
50	22·55	20·65	—	—
56	23·4	19·8	—	—
62	24·3	18·9	—	—
66	24·9	18·3	—	—
			Mittel$_{3'}$: 0·0147	
			$k_1=$ **0·034**	
			k_2 ber. $=0·00155$	
			$\varkappa$ ber. $=1·05$	

tration wäre; sie erwies sich indessen als nicht erfüllt, wie für zwei willkürlich ausgewählte H-Ionenkonzentrationen aus der Berechnung Tab. 52, sowie aus den punktierten Linienzügen in Fig. 13 und 14 hervorgeht, die für die dort wiedergegebenen Versuchsreihen in geeignetem Massstabe $\frac{k_1}{[J'_3]}[J']^2$ in dessen Abhängigkeit von $[J']$ darstellen; auch

Tabelle 45. $\varkappa = 1 \cdot 2$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
1	1·0	—	—	—	—
2	2·3	1·55	94·45	0·00707	0·00707
3	3·5	3·0	93·0	0·00672	0·00689
4	4·75	4·5	91·5	0·00706	0·00695
5	5·95	5·95	90·05	0·00694	0·00695
6	6·9	7·1	88·9	0·00558	0·00667
7	7·9	8·3	87·7	0·00590	0·00655
8	8·95	9·5	86·5	0·00598	0·00647
9	9·8	10·55	85·45	0·00531	0·00632
10	10·55	11·45	84·55	0·00460	0·00612
11	11·45	12·45	83·55	0·00516	0·00603
12	12·2	13·45	82·55	0·00523	0·00595
13	13·0	14·4	81·6	0·00563	0·00587
15	14·4	16·1	79·9	0·00457	0·00570
17	15·8	17·8	78·2	—	—
20	17·9	20·3	75·7	—	—
24	20·0	22·8	73·2	—	—
28	21·9	25·1	70·9	—	—
30	22·8	26·2	69·8	—	—
33	23·9	27·5	68·5	—	—
35	24·7	28·5	67·5	—	—
				Mittel$_{5'}$: 0·00695	0·00697
				$k_1 + k_2 = 0·0160$	
				$k_1 = \mathbf{0·0134}$	
				$(k_2 = 0·0026)$	
				$(\bar{k}_2 = 0·86)$	

auf dem Wege allfälliger Ausgleichungen resultiert keineswegs eine lineare Beziehung.

Im übrigen sind die π-Werte so schwankend, dass man eher geneigt wäre, auf zufällige Versuchsfehler als auf eine hier zugrundeliegende Gesetzmässigkeit zu schliessen, zumal — insbesondere in Fällen, in denen aus den bereits bezeichneten Gründen eine Konstanz der „Geschwindigkeitskonstante“ $k_1 + k_2$ während des ganzen Versuchsverlaufes nicht zu erzielen ist — die Bestimmung von k_1, auch bei möglichster Sorgfalt in der experimentellen Durchführung, mit unvermeidlichen Fehlern und gewissen Willkürlichkeiten behaftet ist, die,

Tabelle 46.
$\varkappa = 2{\cdot}0$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·4	—	—	—	—
1	0·9	1·0	266·2	(0·00326)	(0·00326)
1·5	1·45	2·1	265·1	(0·00360)	(0·00343)
2	2·0	3·2	264·0	(0·00362)	(0·00349)
3	3·2	5·6	261·6	0·00396	(0·00370)
4	4·4	8·0	259·6	0·00400	(0·00377)
5	5·6	10·4	256·8	0·00404	(0·00384) [1]
6	6·75	12·7	254·3		0·00391
7	7·95	15·1	252·1	0·00407	0·00390
8	9·1	17·4	249·8		0·00390
9	10·3	19·8	247·4	0·00403	0·00393
10	11·4	22·0	245·2	0·00388	0·00393
11	12·5	24·2	243·0	0·00391	0·00393
12	13·7	26·6	240·6	0·00431	0·00396
13	14·8	28·8	238·4	0·00399	0·00396
14	15·9	31·0	236·2	0·00403	0·00396
15	17·0	33·2	234·0	0·00406	0·00397
17	19·15	37·3	229·9	0·00384	0·00396
19	21·15	41·5	225·7	0·00401	0·00395
21	23·15	45·5	221·7	0·00388	0·00395
23	25·2	49·6	217·6	0·00406	0·00397
25	27·15	53·5	213·7	0·00393	0·00396
27	29·0	57·2	210·0	0·00379	0·00395
29	30·9	61·0	206·2	0·00397	0·00395
31	32·85	64·9	202·3	0·00415	0·00396
33	34·7	68·6	198·6	0·00401	0·00397
36	37·5	74·2	193·0	0·00414	0·00398
38	39·3	77·9	189·3	0·00420	0·00399
40	41·0	82·2	186·0	0·00382	0·00398
42	42·75	84·7	182·5	0·00412	0·00399
44	46·5	88·2	179·0	0·00422	0·00400
46	46·1	91·4	175·8	0·00397	0·00390
48	47·8	94·8	172·4	0·00424	0·00400
50	49·4	98·0	169·2	0·00407	0·00401
				Mittel: 0·00403	0·00396

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}00926$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}00463}$
$k_2 = 0{\cdot}00463$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}725$

	$[H_2O_2]_{50'}$	$\xi_{50'}$	$\varkappa$
gef.	166·0 ccm	$\frac{49{\cdot}4}{268{\cdot}0 - 49{\cdot}4 - 166{\cdot}0} = 0{\cdot}94$	—
ber.	—	1·00	2·06

[1]) Anfänglich infolge Lockerung des Schnurlaufes etwas zu langsame Rührung.

Tabelle 47.

t	x	$(\varkappa = 1.0)$		$\varkappa = 5.0$		
		$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0.9	—	—	—	—	—
2	1.6	327.4	0.00093	3.5	324.6	0.00466
3	2.35	326.65	0.00099	7.25	320.85	0.00485
4	3.15	325.85	0.00108	12.25	315.85	0.00551
5	3.95	325.05	0.00120	15.25	312.85	0.00577
6	4.8	324.2	0.00100	19.5	308.6	0.00532
7	5.7	323.3	0.00120	24.0	304.1	0.00550
8	6.6	322.4	0.00121	28.5	299.6	0.00564
9	7.7	321.3	0.00149	34.0	294.1	0.00594
10	8.7	320.3	0.00135	39.0	289.1	0.00610
11	9.8	319.2	0.00150	44.5	283.6	0.00633
12	10.85	318.15	0.00143	49.75	278.35	0.00650
14	13.05	315.95	0.00150	60.75	267.25	0.00685
16	15.35	313.65	0.00159	72.25	255.85	0.00720
18	17.6	311.4	0.00156	83.5	244.6	0.00750
20	19.95	309.05	0.00162	95.25	232.85	0.00785
22	22.35	306.65	0.00177	107.25	220.85	—
24	24.9	304.1	0.00180	120.0	208.1	—
26	27.5	301.5	0.00186	133.0	195.1	—
28	29.9	299.1		145.0	183.1	—
30	32.65	296.35	0.00187	158.75	169.35	—
32	35.2	—	—	—	—	—
34	37.7	—	—	—	—	—
36	40.0	289.0	—	—	—	—
38	42.6	286.4	0.00196	—	—	—
40	45.0	—	—	—	—	—
42	47.3	281.7	—	—	—	—
44	49.6	279.4	0.00178	—	—	—
47	51.9	—	—	—	—	—
48	53.0	—	—	—	—	—
50	55.3	—	—	—	—	—
52	57.45	—	—	—	—	—
54	59.7	—	—	—	—	—
56	61.8	267.2	—	—	—	—
58	63.95	265.05	0.00175	—	—	—
60	66.0	—	—	—	—	—
62	67.9	261.1	—	—	—	—
64	69.6	259.4	0.00142	—	—	—
66	71.5	—	—	—	—	—
68	73.3	—	—	—	—	—
70	74.9	—	—	—		
72	76.6	252.4	—	—		
74	78.2	250.8	0.00138	—		
76	79.9	—	—	—		
78	81.35	—	—	—		
80	82.8	246.2	—	—		
82	84.4	244.6	0.00141	—		

Mittel Anfg.: 0.0047 [1])

$k_1 + k_2 = 0.0108$

$k_1 = \mathbf{0.00216}$

$(k_2 = 0.0086)$

$(\bar{k}_2 = 0.87$

t	ξ	(J_2)
88′	− 0.00199	0.00513
∞	− 0.00226	0.00540

[1]) Wahrscheinlichster Wert unter Berücksichtigung der Kolumne (k_p).

Tabelle 48. ($\varkappa = 1{\cdot}0$).

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	(k_p)	k
1	0·7	—	—	—
2	1·75	75·25	0·00601	0·00601
3	2·75	74·25	0·00581	0·00591
4	3·6	73·4	0·00500	0·00561
5	4·45	72·55	0·00506	0·00547
6	5·15	71·85	0·00421	0·00522
7	5·85	71·15	0·00426	0·00507
8	6·55	70·45	0·00429	0·00496
9	7·3	69·7	0·00485	0·00491
10	7·85	69·15	0·00344	0·00474
12	9·1	67·9		0·00462
13	9·5	67·5	0·00350	0·00445
14	9·95	67·05		0·00432
16	11·05	65·95	0·0033	0·00422
18	12·0	65·0	0·0031	0·00410
21	13·45	63·55	0·0033	0·00397
			Mittel Anfg.: 0·0059 [1]	
			$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0136}$	
			k_2 ber. = 0·00156	
			$\varkappa$ ber. = 1·12	

Tabelle 49. ($\varkappa = 1{\cdot}0$).

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	(k_p)	k_p
1	0·25	—	—	—
2	0·6	60·8		0·00250
3	1·05	60·35	0·00291	0·00286
4	1·45	59·95		0·00287
6	2·1	59·3	0·00263	0·00267
8	2·95	58·45		0·00280
10	3·5	57·9	0·00259	0·00264
12	4·1	57·3	0·00247	0·00257
14	4·8	56·6	0·00247	0·00258
16	5·45	55·95	0·00251	0·00257
18	6·05	55·35	0·00234	0·00255
20	6·65	54·75	0·00237	0·00253
23	7·4	54·0	0·00200	0·00246
26	8·15	53·25	0·00203	0·00240
30	9·0	52·4	0·00175	0·00231
34	9·85	51·55	0·00178	0·00225
38	10·7	50·7	0·00180	0·00220
			Mittel 10′: 0·00262	0·00267
			$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0060}$	
			k_2 ber. = 0·00237	
			$\varkappa$ ber. = 1·40	

[1] Ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet; vgl. die vorausgehende Kolumne.

Tabelle 50.

t	x	$(\varkappa = 1{\cdot}0)$			$\varkappa = 10$		
		$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	(k)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1 [1]	0·4	—	—	—	—	—	—
2	0·45	368·55	0·00041	0·00041	3·50	365·4	0·00414
3	0·75	368·25	0·00036	0·00039	6·50	362·4	0·00386
4	1·15	367·85	0·00047	0·00041	10·50	358·4	0·00418
5	1·55	267·45		0·00043	14·5	354·4	0·00435
6	1·9	367·1	0·00044	0·00043	18·0	350·9	0·00435
8	2·7	366·3	0·00047	0·00044	26·0	342·9	0·00453
10	3·6	365·4	0·00053	0·00046	35·0	333·9	0·00482
12	4·7	364·3	0·00065	0·00049	46·0	322·9	0·00526
15	6·5	362·5	0·00072	0·00054	64·0	304·9	0·00590
18	8·25	360·75	0·00070	0·00057	81·5	287·4	0·00640
21	10·45	358·55	0·00099	0·00062	103·5	265·4	0·00715
		$\text{Mittel}_{\text{Anfg.; rd.}}$: 0·00040 k_1 rund = **0·0009** k_2 ber. = 0·0078 $\varkappa$ ber. = 9					

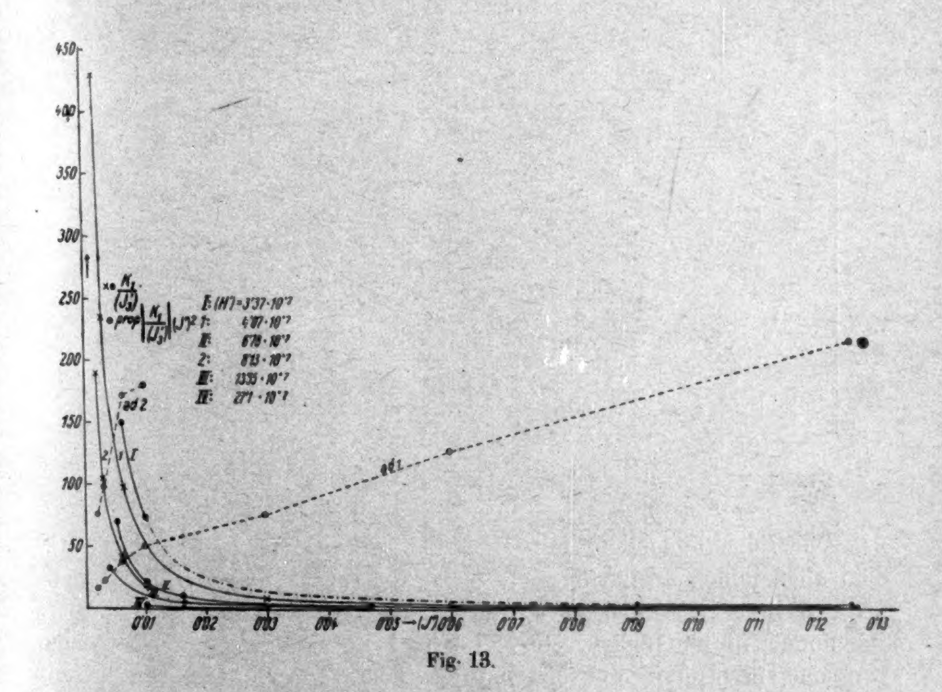


Fig. 13.

[1] Reaktionsbeginn unter Zerplatzen des H_2O_2-Röhrchens.

an sich geringfügig, bei Bewertung der Potenz leicht erheblich ins Gewicht fallen können. Dazu kommt, dass die Abänderbarkeit aus kinetischen Gründen, insbesondere wegen der Gleichzeitigkeit der entgegenlaufenden H_2O_2-HJ-Reaktion, notwendig beschränkt ist. Eine gewisse Gesetzmässigkeit schien indessen einigermassen vorhanden, dahingehend, dass $-\pi$, geordnet nach steigender $H^{\cdot}$-Konzentration,

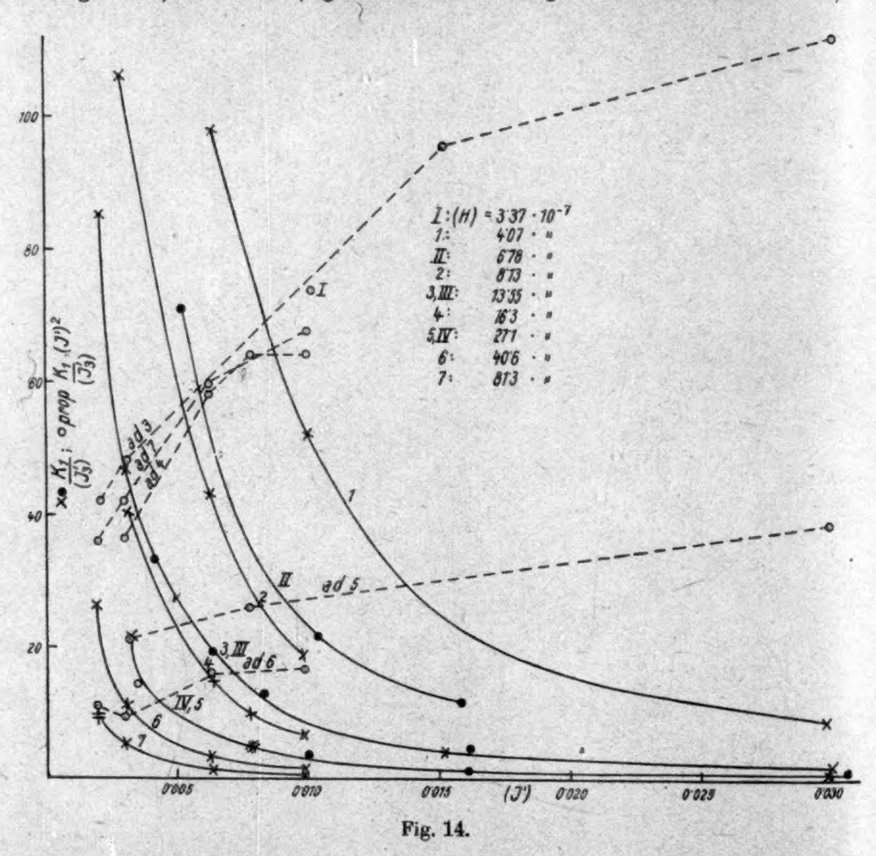


Fig. 14.

bei übereinstimmendem mittleren J'-Gehalte mit zunehmendem $[H^{\cdot}]$ im allgemeinen ansteigt.

Bei dieser Sachlage erwies es sich als erforderlich, die Rolle der Jodionen in umfänglicherem Masse und insbesondere unter Verhältnissen zu prüfen, die dieselbe losgelöst von sonstigen Einflüssen hervortreten liessen. Dies ist offenbar in an Jod gesättigten Reaktionslösungen der Fall, in denen, wie leicht ersichtlich, bei konstant

Tabelle 51.

Tabelle Nr.	$[H^{\cdot}] \cdot 10^7$	$[J_3']$ Mittel	$[J']$	k_1	$\frac{k_1}{[J_3']}$	π	$\log([J'] \cdot 10^3)$	$\log \frac{k_1}{[J_3']}$
22		0·00128	0·00199	0·55	430		0·299	2·633
23		0·00128	0·00304	0·30	234	— 1·44	0·483	2·379
24		0·00128	0·00633	0·124	97·5	— 1·19	0·801	1·989
25	4·07	0·00128	0·0100	0·067	52	— 1·38	1·000	1·716
26		0·0209	0·0298	0·180	8·6	— 1·64	1·474	0·934
27		0·0210	0·0597	0·075	3·57	— 1·27	1·776	0·553
16		0·0206	0·1235	0·029	1·41	— 1·30	2·086	0·149
28		0·00128	0·00198	0·244	191		0·297	2·281
29	8·13	0·00128	0·00304	0·136	106	— 1·38	0·483	2·025
30		0·00128	0·00635	0·054	42·5	— 1·24	0·803	1·628
31		0·00128	0·00990	0·024	18·3	— 1·90	0·996	1·262
32		0·00159	0·00222	0·137	85·2		0·346	1·930
33	13·55	0·00159	0·00320	0·0745	47·2	— 1·62	0·505	1·673
34		0·00159	0·01525	0·0064	4·08	— 1·57	1·183	0·611
35		0·0209	0·0298	0·0264	1·26	— 1·75	1·474	0·100
36		0·00128	0·00302	0·053	40·6		0·480	1·608
37	16·3	0·00128	0·00633	0·0186	14·6	— 1·38	0·801	1·164
38		0·00154	0·00785	0·0150	9·75	— 1·88	0·895	0·989
39		0·00131	0·00990	0·00805	6·15	— 2·00	0·996	0·789
40		0·00161	0·00316	0·0337	20·9		0·500	1·320
41, 42	27·1	0·00154	0·00785	0·0065 [1]	4·25	— 1·75	0·895	0·628
43		0·0209	0·0298	0·0091	0·435	— 1·71	1·474	— 0·361
44		0·00127	0·00198	0·034	26·4		0·297	1·422
45	40·6	0·00127	0·00303	0·0134	10·4	— 2·18	0·431	1·017
46		0·00127	0·00639	0·00463	3·86	— 1·34	0·805	0·587
47		0·00127	0·00993	0·00216	1·67	— 1·89	0·999	0·223
48		0·00147	0·00199	0·0136	9·25		0·297	0·964
49	81·3	0·00130	0·00302	0·0060	4·62	— 1·64	0·480	0·665
10		0·00130	0·00632	0·00186	1·47	— 1·55	0·801	0·167
50		0·00130	0·00990	0·0009	0·68	— 1·71	0·996	— 0·166

Tabelle 52.

Tabelle Nr.	$[H^{\cdot}] \cdot 10^7$	$\frac{k_1}{[J_3']}[J']^2 \cdot 10^4 = A[J'] + B$	$A \cdot 10^2$	$B \cdot 10^4$
22		17·1		
23		21·7	44	8·4
24		39·0	53	5·7
25	4·07	52·0	35	17·0
26		76·5	12	39·7
27		127	17	26·0
16		215	14	45·0
28		7·6		
29	8·13	9·8	21	3·5
30		17·2	22	3·0
31		18·0	2·2	15·8

[1] Mittel aus Versuchen Tab. 41 und 42.

Tabelle 53. An Jod gesättigte Reaktionslösungen.

$CH_3COOH = 0·01$			0·04									
$CH_3COONa = 0·4$												
$J_{2 Mittel} = 0·0318$			0·0199			0·0308				0·0610		
$KJ = 0·0320$			0·0200			0·0320				0·0640		
$H_2O_2 = 15·9$ ccm			37·05 ccm			32·95 ccm				50·45 ccm		
Menge des Bodenkörpers	Null	2 g	Menge des Bodenkörpers	0·7 g	3 g	Menge des Bodenkörpers	Null	3 g	15 g	Menge des Bodenkörpers	0·7 g	10 g
t	ccm		t	ccm		t	ccm			t	ccm	
½	0·85	0·95	1	0·8	0·8	1	0·5	0·6	0·7	1	0·65	0·55
1	1·7	1·9	1½	—	1·3	2	1·1	1·15	1·2	2	1·2	1·15
1½	2·8	2·7	2	1·7	1·75	3	1·7	1·65	1·75	3	1·85	1·75
2	3·6	—	2½	—	2·3	4	2·2	2·15	2·3	4	2·35	2·2
2½	4·35	4·2	3	—	2·7	5	2·7	2·65	2·95	6	3·3	—
3	5·05	4·9	4	3·25	—	6	—	3·1	3·35	7	—	3·8
3½	5·7	5·6	4½	—	3·85	7	3·6	3·5	3·85	8	4·25	4·3
4	6·3	—	5	3·9	—	9	4·4	4·3	4·9	10	5·05	5·0
4½	6·85	6·65	5½	—	4·6	11	5·3	5·1	5·8	12	5·75	5·7
5½	7·75	7·6	6	4·75	—	13	6·15	—	6·55	14	6·45	6·35
6½	8·5	8·4	6½	—	5·45	14	—	6·1	—	16	7·0	7·0
7½	9·2	9·1	7½	—	6·15	15	6·8	—	7·35	19	7·9	7·95
8½	9·7	9·75	8	6·05	—	17	7·5	7·1	8·0	22	—	8·65
9½	10·15	10·2	8½	—	6·8	19	8·25	—	—	23	8·95	—
10½	—	10·7	9½	—	7·5	20	—	7·95	8·65	26	9·75	9·75
11½	11·0	—	10	7·2	—	22	9·2	—	—	29	10·2	10·4
12½	—	11·35	10½	—	8·15	23	—	8·9	—	33	11·0	11·05
13½	11·65	—	11½	—	8·75	25	10·0	—	—	37	11·75	—
14½	—	11·85	12	8·5	—	27	—	10·0	10·65	38	—	11·75
16½	12·4	12·25	12½	—	9·25	30	11·1	—	—	41	12·2	—
19½	12·8	12·65	13½	—	9·85	34	—	11·4	—	43	—	12·55
—	—	—	14	9·6	—	35	—	12·1	—	46	13·0	—
—	—	—	14½	—	10·4	39	12·8	12·3	—	50	—	13·4
—	—	—	15½	—	10·9	43	—	13·0	—	51	13·45	—
—	—	—	16	10·65	—	44	13·7	—	—	54	—	13·75
—	—	—	16½	—	11·45	49	14·75	13·9	—	59	14·3	14·2
—	—	—	17½	—	11·85	53	—	14·35	—	66	14·7	—
—	—	—	18	11·7	—	54	15·4	—	—	71	15·2	—
—	—	—	19½	—	12·9	58	—	15·05	—	—	—	—
—	—	—	20	12·55	—	59	15·85	—	—	—	—	—
—	—	—	21½	—	13·8	64	16·25	15·6	—	—	—	—
—	—	—	22	13·45	—	69	16·7	16·05	—	—	—	—
—	—	—	23½	—	14·6	75	17·1	16·3	—	—	—	—
—	—	—	24	14·3	—	82	17·65	—	—	—	—	—
—	—	—	25½	—	15·35	83	—	16·9	—	—	—	—
—	—	—	27	15·4	—	92	18·05	—	—	—	—	—
—	—	—	27½	—	16·05	102	18·4	—	—	—	—	—
—	—	—	29	15·95	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	29½	—	16·7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	31½	—	17·25	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	32	17·0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	33½	—	17·65	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	34	17·65	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	37½	—	18·7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	39	18·4	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	39½	—	19·05	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	41	19·1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	42½	—	19·85	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	44	20·15	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	45½	—	20·45	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	49	21·15	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	49½	—	21·0	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	53½	—	21·7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	54	22·1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	57½	—	22·3	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	60	23·05	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	61½	—	22·7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	70	24·35	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	71½	—	23·7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	76	24·95	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	77½	—	24·2	—	—	—	—	—	—	—

gehaltenem $H^{\cdot}$- und Acetatgehalt die einzige unabhängige Variable die Menge zugesetzten Jodkaliums ist, also von dieser allein die Reaktionsgeschwindigkeit dann nur noch abhängen kann. Freilich musste vorerst der Nachweis erbracht werden, dass nicht auch das zur Erhaltung dauernder Sättigung an Jod als Bodenkörper vorhandene feste Jod mit H_2O_2 merklich reagiere; dass dies nicht der Fall ist, beweisen die Versuche Tab. 53, die mit sehr verschiedener Jodmenge angestellt, auf gleiche H_2O_2-Konzentration bezogen, praktisch übereinstimmenden Verlauf zeigen. Auftretende Differenzen überschreiten keineswegs die Versuchsfehler und liegen zudem auf beiden Seiten.

Tabelle 54.

$\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·9	—	—	—
1	2·25	3·15	0·310	0·310
1·5	3·2	2·2	0·311	0·311
2	3·9	1·5	0·332	0·318
2·5	4·4	1·0	0·352	0·327
3	4·9	0·5	—	(0·38)
5	5·65	—	—	—
				Mittel: 0·32
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}74}$
				k_2 ber. $= 0{\cdot}0049$
				$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}007$

	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	$+0{\cdot}00050$	0·01330
ber.	$+0{\cdot}00046$	0·01326

Somit kann die Gegenwart festen Jods als wirkungslos gelten, wie übrigens schon aus den sich den dort (Tab. 21) besprochenen Gesetzmässigkeiten sehr wohl einfügenden Versuchen Tab. 10 und 11, 14 und 15, 19 und 20 hervorgeht, von denen die an zweiter Stelle genannten an Jod gesättigt und mit festem Jod beschickt waren. Im allgemeinen beschränkte sich natürlich die Menge zugesetzten Jods — als feines Pulver zugefügt — auf das zur Erhaltung der Sättigung erforderliche Ausmass, war also recht geringfügig.

Die bezüglichen kinetischen Versuche umfassen Tab. 54—71[1]). Am Fussende der Tabellen finden sich im allgemeinen wieder die aus den

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

Tabelle 55. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·7	—	—	—
1	2·15	4·95	0·223	0·223
1·5	3·4	3·7	0·252	0·238
2	4·45	2·65	0·290	0·255
2·5	5·2	1·9	0·239	0·263
3	5·7	1·4	0·265	0·264
4	6·4	0·7	—	(0·274)
5	6·85	0·25	—	—
6	7·0		Mittel: 0·264	0·253
7	7·15		$k_1 =$ **0·60** [1]	
9	7·2		k_2 ber. = 0·0080	
			$\varkappa$ ber. = 1·014	

	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	+ 0·00057	0·02050
ber.	+ 0·00060	0·02048

Tabelle 56.

t	x	($\varkappa = 1{\cdot}0$)		$\varkappa = 1{\cdot}16$		
		$\bar{a}-\bar{x}$	(k_p)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a}-\varkappa\bar{x}$	k
0·75	0·6	—	—	—	—	—
1	1·15	9·45	0·098	0·65	9·35	0·117
1·5	2·15	8·45	0·097	1·8	8·2	(0·115)
2	3·15	7·45	0·109	2·95	7·05	0·121
2·5	3·9	6·7	0·092	3·85	6·15	0·120
3	4·65	5·95	0·103	4·7	5·3	0·123
3·5	5·2	5·4	0·082	5·35	4·65	0·121
4	5·75	4·85	0·093	6·0	4·0	0·123
4·5	6·2	4·4	0·085	6·5	3·5	0·122
5	6·5	4·1	0·060	6·85	3·15	0·118
6	7·1	3·5	0·069	7·55	2·45	(0·116)
7	7·6	3·0	0·067	8·15	1·85	0·117
8	8·1	2·5	—	8·7	1·3	0·122
9	8·4	2·2	—	9·05	0·95	0·124
10	8·6	2·0	—	9·3	0·7	0·125
12	8·95	1·65	—	—	—	—
15	9·2	—	—	—	—	—
20	9·3	—	—	—	—	—
25	9·2	—	—	—	—	—
		Mittel: 0·10				Mittel: 0·121
		$k_1 = 0{\cdot}23$				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}278$
		k_2 ber. = 0·071				$k_1 =$ **0·240**
		$\varkappa$ ber. = 1·30				[$k_2 = 0{\cdot}038$] [2]
						[$\bar{k}_2 = 0{\cdot}42$]

[1]) Die Versuchsverhältnisse bedingen, dass diesem Werte eine besondere Genauigkeit nicht zugesprochen werden kann.

[2]) Der Wert von k_2 (nicht aber jener von k_1) ist aus nicht näher untersuchten Gründen entstellt.

Tabelle 57. $\varkappa = 1.37$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
0·5	0·35	—	—	—
1	1·7	1·85	11·5	(0·127)
1·5	2·9	3·5	9·85	0·132
2	3·95	4·95	8·4	0·134
2·5	4·8	6·1	7·25	0·132
3	5·55	7·15	6·2	0·133
3·5	6·25	8·1	5·25	0·135
4	6·85	8·9	4·45	0·136
4·5	7·25	9·45	3·9	0·133
5	7·7	10·1	3·25	0·136
5·5	8·05	10·55	2·8	0·135
6	8·35	10·95	2·4	0·135
7	8·7	11·4	1·95	0·128
8	9·1	12·0	1·35	0·133
9	9·3	12·25	1·1	0·128
10	9·55	12·6	0·75	0·132
12	9·8	—		Mittel: 0·133
16	10·05	—		$k_1 + k_2 = 0.306$
21	10·0	—		$k_1 = \mathbf{0.223}$
26	9·9	—		$k_2 = 0.083$
30	9·9	—		$\bar{k}_2 = 0.66$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{9.9}{3.95} = 2.5$	(+ 0·0050)	0·3035	—
ber.	2·7	+ 0·00054	0·2992	1·40

Tabelle 58. $\varkappa \doteq 1.0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·4	—	—	—
1	1·9	9·25		—
1·5	3·05	8·1	0·123	0·123
2	4·1	7·05	0·121	0·122
2·5	5·1	6·05	0·133	0·125
3	5·95	5·2	0·131	0·126
3·5	6·65	4·5	0·125	0·126
4	7·4	3·75	(0·158)	0·131
5	8·35	2·8	0·127	0·129
6	9·1	2·05	0·135	0·131
7	9·85	1·3	—	(0·141)
8	10·4	0·75	—	—
9	10·8	0·35	—	—
			Mittel: 0·128	0·127
			$k_1 = \mathbf{0.295}$	
			k_2 ber. $= 0.0041$	
			$\varkappa$ ber. $= 1.015$	

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	—	+ 0·00090	0·01200
ber.	72	+ 0·00095	0·01204

Tabelle 59. $\varkappa = 1·0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·45	—	—	—
1	1·35	11·65	(0·065)	(0·065)
1·5	2·3	10·7	0·073	(0·069)
2	3·15	9·85	0·073	(0·070)
2·5	4·05	8·95	0·083	0·073
3	4·8	8·2	0·070	0·073
3·5	5·5	7·5	0·083	0·074
4	6·1	6·9	0·072	0·074
4·5	6·6	6·4	(0·065)	0·073
5	7·1	5·9	0·070	0·073
5·5	7·6	5·4	0·077	0·073
6	8·05	4·95	0·075	0·073
7	8·85	4·15	0·077	0·074
8	9·45	3·55	0·068	0·073
9	10·0	3·0	0·073	0·073
10	10·5	2·5	0·079	0·074
12	11·25	1·75	0·078	0·074
15	11·95	1·05	0·074	0·074
19	12·45	0·55	0·070	0·073
24	12·85	0·15	—	—
33	12·9			
37	12·9		Mittel:	
			0·075	0·0735

	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	(+ 0·00160)	0·02090
ber.	+ 0·00104	0·02042

$k_1 = \mathbf{0·173}$

$k_{2\,\text{ber.}} = 0·0082$

$\varkappa_{\text{ber.}} = 1·05$

Tabelle 60. $\varkappa = 1·08$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·3	—	—	—	—
1	1·25	1·05	12·85	0·0682	0·0682
1·5	2·2	2·05	11·85	0·0703	0·0693
2	3·0	3·0	10·9	0·0726	0·0705
3	4·5	4·5	9·35	0·0665	0·0690
3·5	5·2	5·3	8·6	0·0726	0·0697
4	5·9	6·05	7·85	0·0792	0·0710
5	6·9	7·2	6·7	0·0689	0·0705
6	7·9	8·2	5·7	0·0702	0·0705
7	8·7	9·1	4·8	0·0746	0·0710
8	9·4	9·85	4·0	0·0734	0·0714
9	10·05	10·5	3·4	0·0760	0·0720
10	10·5	11·0	2·9	0·0690	0·0715
11	11·0	11·55	2·35	—	(0·0736)
13	11·65	12·25	1·65	—	(0·0740)
15	12·15	12·8	1·1	—	(0·0760)
17	12·55	13·25	0·65	—	—
20	12·95	13·65	0·25	—	—
25	13·25	—		Mittel: 0·0720	0·0706
30	13·25	—			

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	—	+ 0·00109	0·03270	—
ber.	12·8	+ 0·00106	0·03268	1·05

$k_1 + k_2 = 0·165$

$k_1 = \mathbf{0·153}$

$k_2 = 0·012$

$\bar{k}_2 = 0·76$

analytischen Daten erzielbaren Beziehungen im Vergleich zu den kinetisch gewonnenen; wie schon S. 26 bemerkt, ist es unter diesen Umständen die H_2O_2–J_2-Reaktion, die von einer Vermehrung, die

Tabelle 61. $\varkappa = 1{\cdot}36$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
0·5	0·3	—	—	—
1	1·45	1·55	24·25	(0·0538)
1·5	2·6	3·15	22·65	0·0565
2	3·65	4·55	21·25	0·0560
2·5	4·7	6·0	19·8	0·0575
3	5·6	7·2	18·6	0·0568
3·5	6·5	8·45	17·35	0·0574
4	7·25	9·45	16·35	0·0567
4·5	8·1	10·6	15·2	0·0574
5	8·75	11·5	14·3	0·0570
5·5	9·45	12·45	13·35	0·0572
6	10·1	13·3	12·5	0·0572
7	11·2	14·8	11·0	0·0570
8	12·2	16·2	9·6	0·0572
9	13·05	17·35	8·45	0·0570
10	13·85	18·4	7·4	0·0571
11	14·5	19·3	6·5	0·0570
12	15·1	20·15	5·65	0·0574
13	15·6	20·8	5·0	0·0570
15	16·4	21·9	3·9	0·0565
17	17·15	22·9	2·9	0·0575
20	17·75	23·7	2·1	0·0560
24	18·4	24·6	1·2	0·0568
28	18·85	25·2	0·6	(0·0595)
34	19·1	25·55	0·25	—
42	19·35	—	—	—
53	19·35	—	—	—

Mittel: 0·0570

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}131$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}096}$

$k_2 = 0{\cdot}035$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}75$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{19{\cdot}35}{6{\cdot}95} = 2{\cdot}79$	$+0{\cdot}00109$	0·0950	—
ber.	2·74	$+0{\cdot}00105$	0·0948	1·36

H_2O_2-J'-Reaktion, die von einer Verminderung gelösten Gesamtjods begleitet ist, und zwar berechnet sich der Endgehalt $(J_2)_\infty$ an Jod, ausgedrückt in Äquivalenten pro Liter, nach der dort gegebenen Beziehung zu

$$(J_2)_\infty = 2\left(\frac{(Jodid)_\infty}{\frac{K_J}{[J_2]} + 1} + [J_2]\right),$$

Tabelle 62. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·2	—	—	—
1	0·7	—	—	—
1·5	1·35	12·05	0·0524	(0·0524)
2	1·95	11·45	0·0442	0·0484
2·5	2·6	10·8	0·0507	0·0492
3	3·15	10·25	0·0454	0·0482
3·5	3·75	9·65	0·0524	0·0492
4	4·3	9·1	0·0509	0·0494
4·5	4·85	8·55	0·0541	0·0500
5	5·3	8·1	0·0469	0·0497
6	6·2	7·2	0·0512	0·0500
7	7·0	6·4	0·0511	0·0502
8	7·7	5·7	0·0503	0·0502
9	8·35	5·05	0·0525	0·0505
10	8·35	4·55	0·0453	0·0499
11	9·3	4·1	0·0452	0·0494
12	9·75	3·65	0·0505	0·0495
13	10·15	3·25	0·0504	0·0496
15	10·75	2·65	0·0443	0·0488
17	11·3	2·1	0·0500	0·0490
19	11·7	1·7	0·0459	(0·0487)
22	12·15	1·25	0·0445	(0·0482)
27	12·65	0·75	—	(0·0473)
35	12·95	0·45	—	(0·0428)
42	12·95	—	—	—
			Mittel: 0·0492	0·0495
				$k_1 =$ **0·114**
				k_2 ber. $= 0{\cdot}0032$
				$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}03$

Tabelle 63. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·35	—	—	—
1	0·65	—	—	—
2	1·4	7·65	0·0406	0·0406
3	2·1	6·95	0·0417	0·0412
4	2·75	6·3		0·0416
5	3·3	5·75	0·0411	0·0412
6	3·9	5·15	(0·0479)	0·0425
7	4·4	4·65		0·0428
8	4·8	4·25	0·0417	0·0422
9	5·25	3·8	(0·0486)	0·0431
10	5·6	3·45	0·0420	0·0429
∞[1]	9·3	—	—	—
	ξ_∞	$(J_2)_\infty$		Mittel rund: 0·042
gef.	+0·00850	0·01341		$k_1 =$ **0·097**
ber.	+0·00700	0·01332		k_2 ber. $= 0{\cdot}0050$
				$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}05$

[1]) Die kinetische Verfolgung wurde aus äusseren Umständen vorzeitig unterbrochen.

Tabelle 64. $\varkappa = 1.06$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·15	—	—	—	—
1	0·4	—	—	—	—
2	1·35	1·0	10·4	0·0398	0·0398
3	2·2	1·9	9·5	0·0393	0·0396
4	3·0	2·75	8·65	0·0407	0·0399
5	3·55	3·35	8·05	(0·0312)	0·0378
6	4·25	4·1	7·3	0·0425	0·0387
7	4·8	4·65	6·75		0·0380
8	5·4	5·3	6·1	0·0390	0·0388
9	5·85	5·8	5·6		0·0386
10	6·45	6·4	5·0		0·0398
11	6·8	6·8	4·6	0·0408	0·0394
12	7·2	7·2	4·2	0·0395	0·0394
13	7·6	9·65	3·75	(0·0492)	0·0403
14	7·95	8·0	3·4	0·0425	0·0404
15	8·25	8·3	3·1	0·0401	0·0404
17	8·8	8·9	2·5	—	(0·0412)
19	9·25	9·35	2·05	—	(0·0414)
22	9·85	10·0	1·4	—	—
25	10·4	10·6	0·8	—	—
28	10·85	11·1	0·3	—	—
32	11·35	—	—	—	—

Mittel: 0·0393

$k_1 + k_2 = 0·0905$

$k_1 = \mathbf{0·0855}$

$k_2 = 0·0050$

$\bar{k}_2 = 0·60$

Tabelle 65. $\varkappa = 1·17$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·15	—	—	—
2	0·95	0·95	13·05	0·0305
3	1·7	1·8	12·2	0·0299
4	2·4	2·65	11·25	0·0303
5	3·0	3·35	10·65	0·0297
6	3·75	4·2	9·8	0·0309
7	4·25	4·8	9·2	0·0304
8	4·75	5·4	8·6	0·0302
9	5·35	6·1	7·9	0·0310
10	5·7	6·5	7·5	0·0301
11	6·15	7·05	6·95	0·0304
13	6·9	7·8	6·2	0·0295
15	7·45	8·6	5·4	0·0295
17	8·0	9·2	4·8	0·0290
21	9·0	10·3	3·7	0·0289
24	9·6	11·05	2·95	0·0293
27	10·05	11·55	2·45	0·0292
30	10·45	12·05	1·95	0·0296
33	10·8	12·45	1·55	0·0300

Tabelle 65 (Fortsetzung).

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a}-\varkappa\bar{x}$	k
37	11·15	12·85	1·15	0·0302
45	11·6	13·4	0·6	0·0310
53	11·95	—	—	—
∞	11·95	—		

Mittel: 0·0300
$k_1 + k_2 = 0·0690$
$k_1 = \mathbf{0·0590}$
$k_2 = 0·0100$
$\bar{k}_2 = 0·62$

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.	$\frac{11·95 + 0·4}{2·2} = 5·6$	—	—
ber.	5·9	+ 0·00091	1·18

Tabelle 66. $\varkappa = 2·0$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a}-\varkappa\bar{x}$	k
1	0·35	—	—	—
2	1·25	1·8	27·35	0·0277
3	2·1	3·5	25·65	0·0277
4	2·95	5·2	23·95	0·0284
5	3·7	6·7	22·45	0·0283
6	4·4	8·1	21·05	0·0283
7	5·1	9·5	19·65	0·0285
8	5·7	10·7	18·45	0·0284
9	6·3	11·9	17·25	0·0285
10	6·9	13·1	16·05	0·0288
12	7·8	14·9	14·25	0·0282
14	8·55	16·4	12·75	0·0277
16	9·35	18·0	11·15	0·0279
18	10·0	19·3	9·85	0·0277
20	10·65	20·6	8·55	0·0280
22	11·15	21·6	7·55	0·0279
24	11·75	22·8	6·35	0·0288
26	12·15	23·6	5·55	0·0288
29	12·7	24·7	4·45	0·0291
33	13·25	25·8	3·35	0·0293
37	13·6	26·5	2·65	0·0289
41	14·0	27·3	1·85	(0·0299)
47	14·1	—		
52	14·4	—		
55	14·4	—		

Mittel: 0·0283
$k_1 + k_2 = 0·0651$
$k_1 = \mathbf{0·0325}$
$k_2 = 0·0325$
$\bar{k}_2 = 0·70$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{14·4}{15·45} = 0·94$	− 0·00005	0·09455	—
ber.	1·00	0·0000	0·09460	2·07

Tabelle 67. $\varkappa = 5.75$.

t	x	$\varkappa \overline{x}$	$\bar{a} - \varkappa \overline{x}$	k
1	0·5	—	—	—
2	0·9	—	—	—
3	1·55	3·75	28·45	(0·0538)
4	2·05	6·6	25·6	0·0498
5	2·55	9·5	22·7	0·0506
6	2·95	11·75	20·45	0·0493
7	3·35	14·0	18·2	0·0495
9	3·95	17·45	14·75	0·0485
11	4·5	20·6	11·6	0·0493
13	4·95	23·2	9·0	0·0503
16	5·4	25·75	6·45	0·0498
19	5·75	27·7	4·5	0·0502
23	6·0	29·2	3·0	0·0491
28	6·1	29·9	2·3	(0·044)
33	6·25	—	—	—
				Mittel: 0·0496
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}114$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}020}$
				$k_2 = 0{\cdot}094$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}75$

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.	$\frac{6{\cdot}25 + 0{\cdot}1}{32{\cdot}35} = 0{\cdot}197$	—	—
ber.	0·212	− 0·00217	6·1

woraus, unter Berücksichtigung von

$$(Jodid)_\infty - (Jodid)_0 = (H_2O_2)_{0_\infty} - (H_2O_2)_{J_\infty} = a\,\frac{m-1}{m+1},$$

$$(J_2)_\infty = 2\left(\frac{(KJ) + a\,\frac{m-1}{m+1}}{\frac{K_J}{[J_2]} + 1} + [J_2]\right) = (J_2)_0 + 2\,\frac{a\,\frac{m-1}{m+1}}{\frac{K_J}{[J_2]} + 1}$$

$$(H_2O_2)_{0_\infty} - (H_2O_2)_{J_\infty} = \frac{(\varDelta J_2)_\infty}{2}\left(\frac{K_J}{[J_2]} + 1\right)$$

folgt, wo (KJ) und a die in der Ausgangslösung vorhandenen Gesamtjodid- und H_2O_2-Gehalte, $(\varDelta J_2)_\infty$ den Zuwachs an gelöstem Gesamtjod nach Reaktionsende bedeuten und m wieder das Verhältnis der Ge-

Tabelle 68. $\varkappa = 1{\cdot}42$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
0·5	0	—	—	—
1	0·4	0·5	35·9	(0·00112)
1·5	0·8	1·15	35·25	(0·00139)
2	1·3	1·85	34·55	0·00151
2·5	1·75	2·5	33·9	0·00154
3	2·3	3·25	33·15	0·00162
3·5	2·7	3·8	32·6	0·00159
4	3·1	4·4	32·0	0·00160
5	3·85	5·5	30·9	0·00158
6	4·6	6·55	29·85	0·00157
7	5·45	7·75	28·65	0·00160
8	6·15	8·75	27·65	0·00159
9	6·8	9·65	26·75	0·00158
10	7·5	10·65	25·75	0·00158
11	8·15	11·55	24·85	0·00158
12	8·75	12·4	24·0	0·00157
13	9·25	13·15	23·25	0·00156
14	9·85	14·0	22·4	0·00156
15	10·4	14·8	21·6	0·00156
16	10·9	15·5	20·9	0·00156
17	11·45	16·25	20·15	0·00156
18	11·85	16·85	19·55	0·00154
20	12·9	18·3	18·1	0·00156
22	13·75	19·5	16·9	0·00155
24	14·55	20·7	15·7	0·00156
26	15·3	21·7	14·7	0·00154
28	16·0	22·7	13·7	0·00154
32	17·2	24·4	12·0	0·00153
34	17·6	25·0	11·0	0·00155
38	18·65	26·5	9·9	0·00151
40	19·0	27·0	9·4	0·00149
43	19·8	28·1	8·3	0·00151
46	20·4	29·0	7·4	0·00152
50	20·95	29·75	6·65	0·00149
54	21·65	30·8	5·6	0·00152
58	22·2	31·5	4·9	0·00151
62	22·6	32·1	4·3	0·00151
67	23·1	32·8	3·6	0·00151
72	23·6	33·5	2·9	0·00154
78	24·1	34·2	2·2	0·00158
84	24·35	34·6	1·8	0·00156
90	24·7	35·6	1·4	0·00158
102	25·05	35·6	0·8	(0·00162)
117	25·55	36·3	0·1	—
120	25·55	—	—	—

Mittel: 0·00155

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0357$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0251}$

$k_2 = 0{\cdot}0106$

$\bar{k}_2 = 1{\cdot}04$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{25{\cdot}55 + 0{\cdot}5}{10{\cdot}85} = 2{\cdot}41$	$+0{\cdot}00190$	0·02190	—
ber.	2·38	$+0{\cdot}00133$	0·02136	1·42

schwindigkeitskoeffizienten ist. Gegenüber diesem berechneten[1]) („ber.“) gibt die direkte Titration den gefundenen („gef.“) Wert[2]).

Tab. 72 (S. 90), Fig. 15 gibt die Zusammenstellung der Versuche. Die Potenz

$$\pi' = \frac{\Delta \log k_1}{\Delta \log (KJ)},$$

die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. des Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 von dem Jodkaliumgehalt zum Ausdruck bringt, liegt unter den versuchten Verhältnissen zwischen 0 und — 1, was

---

1) Für K_J wurde, wie stets, der sich aus der graphischen Darstellung (Fig. 5 u. 6), für $[J_2]$ der sich hieraus und den Anfangsbedingungen ergebende Wert eingesetzt. Wie weit letztere infolge von Ungenauigkeiten — herrührend von Titrationsfehlern, unscharfer Sättigungseinstellung, der Wahl von K_J usw. — von dem theoretischen Werte abweichen, der sich unter Berücksichtigung der Herabdrückung der Sättigungskonzentration durch 0·4 norm. Acetat (vgl. S. 33) zu etwa 0·00127 berechnet, zeigt nachstehende Zusammenstellung, die, geordnet nach dem KJ-Gehalte und unter Einbeziehung auch späterer Versuche, die ermittelte $[J_2]$-Konzentration (Mol/$_l$) enthält. Mittelbildung würde hiernach zu $[J_2] = 0{\cdot}00112$ führen.

$(KJ)\cdot 10^4$	$[J_2]\cdot 10^5$	$(KJ)\cdot 10^4$	$[J_2]\cdot 10^5$	$(KJ)\cdot 10^4$	$[J_2]\cdot 10^5$	$(KJ)\cdot 10^4$	$[J_2]\cdot 10^5$	$(KJ)\cdot 10^4$	$[J_2]\cdot 10^5$	$(KJ)\cdot 10^4$	$[J_2]\cdot 10^5$
0	120 120 120	2·5	108 108	5	110 110	10	108 110 117	20	109 109 112 113	40	(104) 112 113
60	114 116 118	80	114	100	113	120	109 111 117	140	108	160	110
200	107 111 111 113	320	111 111 111 112 112 116	640	114 115	1000	109 113	1350	115	2000	106 111
3000	107 109 109	8000	106								

2) Da die prozentische Änderung des Jodgehaltes stets nur gering ist, darf das Mass der prozentischen Übereinstimmung nicht überschätzt werden; auf der anderen Seite ist eine Rückrechnung von $(H_2O_2)_{0\infty} - (H_2O_2)_{J\infty}$ aus $(\Delta J_2)_\infty$ mit erheblichen prozentischen Fehlern behaftet.

nach den früheren Befunden (Tab. 51) auch notwendig der Fall sein muss; denn da in gesättigten Lösungen $[J'_3]$, wie $[J']$ dem Gesamtjodidgehalte in erster Annäherung proportional ist, — d. h. unter Nichtberücksichtigung der Variation von K_J, die bei stark verändertem KJ allerdings schon beträchtlich sein kann, — so wird diesfalls

$$k_1 = \text{prop.}\,(KJ)^{\pi+1} = \text{prop.}\,(KJ)^{\pi'} = \frac{\text{prop.}}{(KJ)^{-\pi'}},$$

muss also $-\pi'$ um rund eine Einheit kleiner ausfallen, als die unter ungefähr analogen Versuchsbedingungen zwischen 1 und 2 ge-

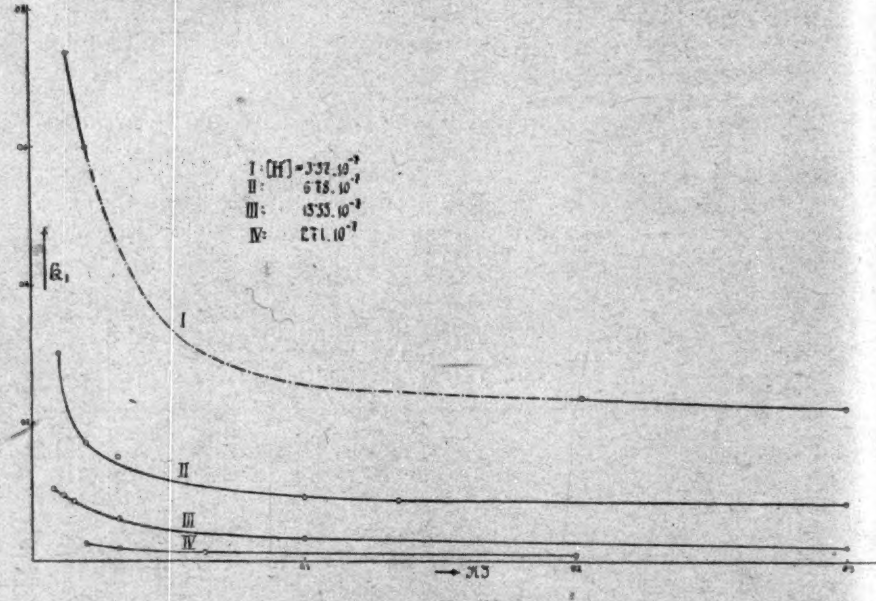


Fig. 15.

legene Potenz $-\pi$. Im übrigen zeigt sich das gleiche Bild wie bei den früheren Versuchen: ein scheinbar regelloses Schwanken von π', in dem eine Gesetzmässigkeit kaum zu erblicken ist, es sei denn, dass π' sich in einem gewissen Intervalle der Null nähert, hier also die Geschwindigkeit vom KJ-Gehalte nahezu unabhängig wird. Die gleichfalls in Tab. 72, sowie in Fig.[1] 13 und 14 gegebene Darstellung der Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{k_1}{[J'_3]}$ von $[J']$ (Potenz π) fügt sich, wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich ist, den vorangegangenen Resultaten

[1]) Kurven I—IV; die zugehörigen Werte sind durch • markiert.

gut an. Der bei den früheren Versuchen immerhin ersichtliche, steigende Gang von π mit zunehmender $H^{\cdot}$-Konzentration ist hier durch zufällige Umstände mehr oder minder verdeckt.

Tabelle 69.
$\varkappa = 1{\cdot}75.$

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·4	—	—	—
2	0·95	0·95	34·65	(0·0117)
3	1·6	2·1	33·5	0·0132
4	2·25	3·2	32·4	0·0136
5	2·75	4·1	31·5	0·0133
6	3·35	5·15	30·45	0·0135
8	4·3	6·8	28·8	0·0131
10	5·15	8·3	27·3	0·0128
12	6·1	10·0	25·6	0·0130
14	7·05	11·65	23·95	0·0132
16	7·75	12·85	22·75	0·0130
18	8·5	14·2	21·4	0·0130
20	9·3	15·6	20·0	0·0132
23	10·3	17·3	18·3	0·0131
26	11·2	18·9	16·7	0·0131
31	12·4	21·0	14·6	0·0129
36	13·45	22·8	12·8	0·0127
40	14·2	24·1	11·5	0·0126
45	15·15	25·8	9·8	0·0127
50	16·3	27·8	7·8	0·0134
55	17·0	29·0	6·6	0·0135
60	17·5	29·9	5·7	0·0135
65	17·9	30·6	5·0	0·0133
70	18·45	31·6	4·0	0·0138
76	18·8	32·3	3·3	0·0138
83	19·45	33·3	2·3	(0·0145)
93	19·85	34·0	1·6	(0·0146)
103	20·25	34·7	0·9	(0·0156)

Mittel: 0·0131
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0301$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0172}$
$k_2 = 0{\cdot}0129$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}80$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{20{\cdot}25}{16{\cdot}15} = 1{\cdot}25$	$+0{\cdot}00078$	0·03150	—
ber.	1·33	$+0{\cdot}00045$	0·03132	1·80

Eine Zusammenfassung aller bisherigen unter J'-Variation durchdurchgeführten Versuche gibt Fig. 16 in logarithmischer Zählung; die daselbst enthaltenen Linienzüge scheinen mir, trotz Einräumung von

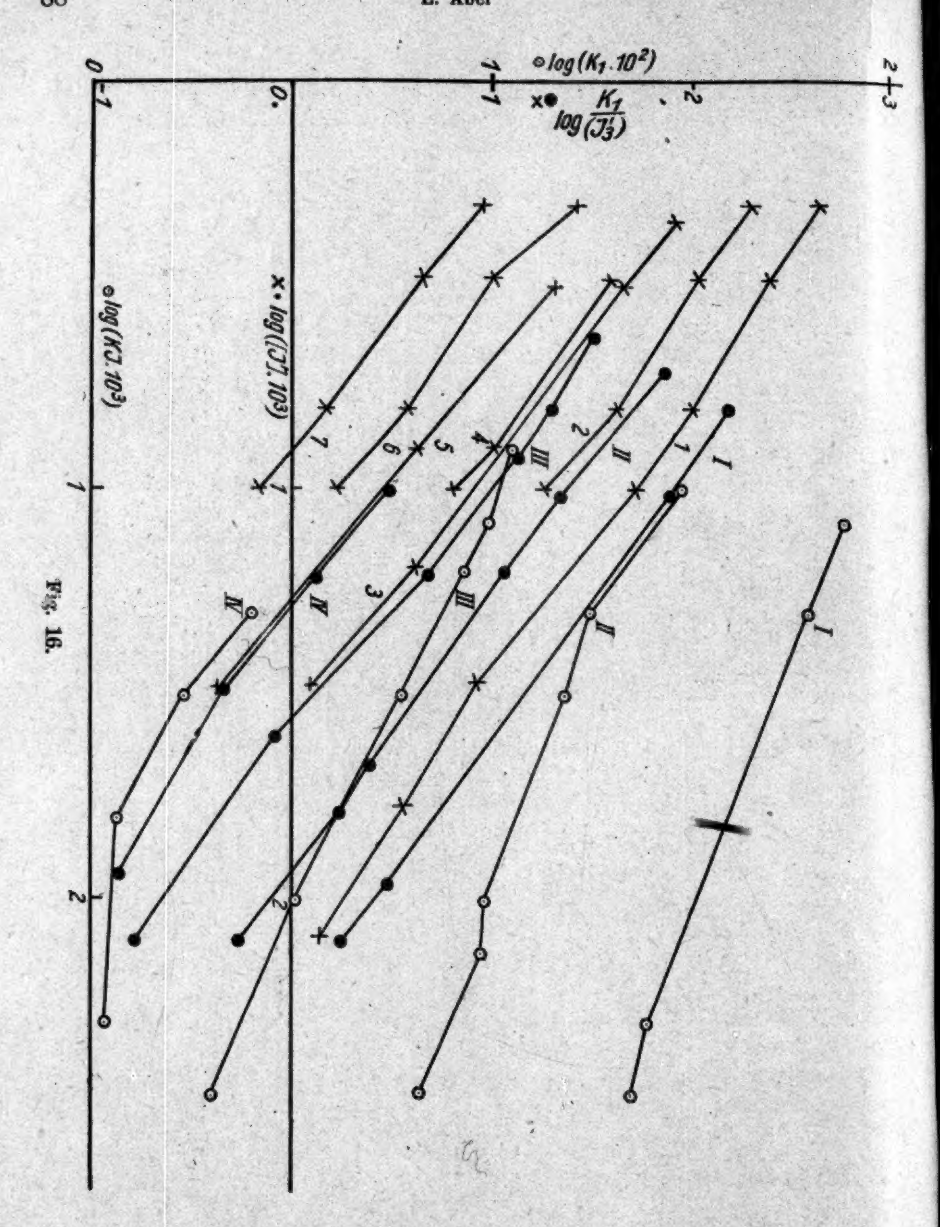


Fig. 16.

durch Versuchsfehler ermöglichten Entstellungen, bei kritischer Bewertung des Gewichtes der einzelnen Zahlen nicht ohne Zwang durch einander parallele Grade ausgeglichen werden zu können; wenn auch

Tabelle 70. $\varkappa = 3{\cdot}2$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	0·35	—	—	—
2	0·9	1·75	48·7	0·0153
3	1·5	3·7	46·75	0·0165
4	2·1	5·6	44·85	0·0170
5	2·55	7·05	43·4	0·0163
8	4·15	12·15	38·3	0·0171
9	4·65	13·75	36·7	0·0173
11	5·35	16·0	34·45	0·0166
13	6·05	18·25	32·2	0·0163
15	6·7	20·3	30·15	0·0159
17	7·35	22·4	28·05	0·0160
20	8·3	25·45	25·0	0·0160
23	9·0	27·7	22·75	0·0157
27	10·1	31·2	19·25	0·0161
30	10·75	33·3	17·15	0·0161
34	11·4	35·4	15·05	0·0159
39	12·1	37·6	12·85	0·0157
44	12·9	40·2	10·25	0·0161
51	13·75	42·9	7·55	0·0165
55	14·1	44·4	6·05	0·0170
60	14·55	45·4	5·05	0·0169
67	15·05	47·0	3·45	(0·0177)
75	15·55	48·6	1·85	—
90	16·15	50·5		
97	16·2	—		

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{16{\cdot}2}{35{\cdot}2} = 0{\cdot}46$	—	0·0593	—
ber.	0·453	— 0·00169	0·0593	3·17

Mittel: 0·0163

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0375$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0117}$

$k_2 = 0{\cdot}0258$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}84$

Tabelle 71. $\varkappa = 12{\cdot}7$[1]).

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
2	0·3	—	—	—
3	0·75	5·75	37·55	0·0619
4	1·1	9·4	33·9	0·0581
5	1·5	15·3	28·0	0·0631
6	1·75	18·45	24·85	0·0602
7	1·95	21·0	22·3	0·0576
8	2·2	24·2	19·1	0·0592
10	2·55	28·65	14·65	0·0588
13	2·85	32·45	10·85	0·0547
16	3·2	36·9	6·4	0·0592
21	3·45	40·1	3·2	0·0595
26	3·7	43·3		
34	3·7	—		
40	3·7	—		
45	3·7	—		
48	3·7	—		

Mittel: 0·058

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}133$

$k_{1\,\mathrm{rund}} = \mathbf{0{\cdot}011}$[2])

$[k_2 = 0{\cdot}122]$[2])

[1]) $12{\cdot}7 = \frac{50{\cdot}8}{3{\cdot}7 + 0{\cdot}4}$.

[2]) Der Versuch, an der Grenze der Messbarkeit liegend, ist wohl zur Ermittlung von k_1, ersichtlicherweise aber nicht zur Bestimmung von k_2 geeignet.

Tabelle 72.

Tabelle Nr.	$[H^{\cdot}] \cdot 10^{-7}$	(KJ)	k_1	π'	$[J'_3]$	$[J']$	$\frac{k_1}{[J'_3]}$	π	$\log ((KJ) \cdot 10^3)$	$\log (k_1 \cdot 10^2)$	$\log ([J'] \cdot 10^3)$	$\log \frac{k_1}{[J'_3]}$
54	3·37	0·012	0·74	— 0·43	0·00496	0·00625	149	— 1·45	1·079	1·869	0·796	2·173
55		0·020	0·60 [1]	— 0·40	0·0032	0·0102	73·5	— 1·46	1·301	1·778	1·009	1·886
56		0·202	0·240	— 0·19	0·0793	0·0905	3·04	— 1·57	2·305	1·380	1·957	0·483
57		0·300	0·223		0·122	0·125	1·83		2·477	1·348	2·097	0·262
58	6·78	0·010	0·295	— 0·77	0·00420	0·00520	70·3	— 1·70	1·000	1·470	0·716	1·847
59		0·020	0·173	— 0·26	0·00803	0·0104	21·5	— 1·50	1·301	1·238	1·017	1·332
60		0·032	0·153	— 0·41	0·0133	0·0158	11·5	— 1·44	1·505	1·185	1·199	1·061
61		0·100	0·096	— 0·0	0·0397	0·0467	2·42	— 1·28	2·000	0·982	1·669	0·383
15		0·135	0·094	— 0·46	0·0550	0·0612	1·71	— 1·60	2·130	0·973	1·787	0·233
20		0·300	0·0653		0·121	0·126	0·54		2·477	0·815	2·100	— 0·268
62	13·55	0·008	0·114	— 0·40	0·00344	0·00414	33·2	— 1·20	0·903	1·057	0·617	1·521
63		0·012	0·097	— 0·44	0·00490	0·00632	19·8	— 1·55	1·079	0·987	0·801	1·297
64		0·016	0·0855	— 0·56	0·00657	0·00830	13·0	— 1·58	1·204	0·932	0·919	1·114
65		0·032	0·0590	— 0·53	0·01295	0·0161	4·56	— 1·90	1·505	0·771	1·207	0·659
66		0·100	0·0325	— 0·44	0·0399	0·0465	0·815	— 1·41	2·000	0·512	1·601	— 0·089
67		0·300	0·020		0·123	0·1245	0·163		2·477	0·301	2·095	— 0·788
68	27·1	0·020	0·0251	— 0·80	0·0083	0·0101	3·03	— 1·79	1·301	0·400	1·004	0·481
69		0·032	0·0172	— 0·55	0·0130	0·0161	1·32	— 1·66	1·505	0·235	1·207	0·120
70		0·064	0·0117	— 0·0	0·0259	0·0307	0·45	— 1·14	1·806	0·068	1·487	— 0·345
71		0·200	0·011 [1]		0·0805	0·0875	0·137		2·301	0·04	1·942	— 0·863

[1] Runde Angabe.

in einzelnen Fällen die Versuchung hierzu nahegelegt und entsprechend dem Intervalle, in welchem sich π bzw. π' bewegt, eine gewisse vorherrschende Richtung unverkennbar ist, so scheinen mir demnach die in den Potenzen π bzw. π' zum Ausdruck kommenden Unebenheiten reell zu sein.

IX. Kinetik in bezug auf Wasserstoffion.

Zur Einordnung unter den Gesichtswinkel der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration erwies sich das vorstehend enthaltene Versuchsmaterial noch nicht als hinreichend. Es waren vielmehr Verhältnisse aufzusuchen, die die Rolle der $H^{\cdot}$-Ionen im möglichst weitem Konzentrationsbereich zu ermitteln erlaubten, wobei für deren Herausschälung die Versuchsbedingungen so zu wählen

Tabelle 73.

$\varkappa = 1.0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·75	1·6	—	—	—
1	2·3	6·3	0·183	0·183
1·5	3·5	5·1	0·183	0·183
1·75	4·3	4·3	(0·296)	0·212
2	4·8	3·8	0·215	0·212
2·5	5·7	2·9	0·235	0·218
3	6·35	2·25	0·220	0·219
4	7·5	1·1	(0·311)	(0·246)
6	8·5	0·1	—	—

Mittel: 0·21
$k_1 = 0{\cdot}48$
$k_{2\,\text{ber.}} = 0{\cdot}023$
$\varkappa_{\text{ber.}} = 1{\cdot}05$

waren, dass das Niveau der J'-Ionen sowie das der J_3'-Ionen während des Versuchsganges praktisch konstant blieb; dies erforderte vor allem eine angemessene Höhe der J'-Konzentration, die andererseits wieder ein gewisses Mass nicht überschreiten durfte, sollte nicht ein Überwuchern der $H_2O_2 - J'$-Reaktion und hierdurch ein Zurückdrängen der $H_2O_2 - J_2$-Reaktion stattfinden. Nach einigem Probieren wurde gefunden, dass mit $(KJ) = 0{\cdot}0570$ norm., $(J_2) = 0{\cdot}0490$ norm. geeignete Versuchsbedingungen geschaffen waren, die eine Variation der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration etwa im Verhältnisse 1 : 100 erlaubten, ohne dass

Tabelle 74.

$\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
1	1·4	—	—	—
2	4·0	7·3	0·132	0·132
3	6·0	5·3	0·139	0·135
4	7·6	3·7	0·156	0·142
5	8·8	2·5	(0·170)	0·149
6	9·5	1·8	0·143	0·148
7	10·0	1·3	0·141	0·147
8	10·2	0·9	0·159	0·149
11	10·8	0·5	(0·085)	0·130
26	11·2	—	—	—

Mittel: 0·141

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}325}$

$k_{2\,\text{ber.}} = 0{\cdot}023$

$\varkappa_{\text{ber.}} = 1{\cdot}07$

Tabelle 75.

$\varkappa = 1{\cdot}2$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	1·0	1·2	16·65	(0·0608)
2	2·7	3·25	14·6	(0·058)
3	4·4	5·3	12·55	0·0615
4	5·9	7·1	10·75	0·0630
5	7·1	8·55	9·3	0·0630
6	8·1	9·75	8·1	0·0625
7	9·05	10·9	6·95	0·0630
8	9·9	11·9	5·95	0·0637
9	10·2	12·75	5·1	0·0640
10	11·2	13·45	5·4	0·0640
11	11·7	14·05	3·8	0·0640
13	12·5	15·0	2·85	0·0638
15	13·0	15·6	2·25	0·0620
18	13·7	16·45	1·4	0·0633
23	14·35	17·25	0·6	0·0638
45	15·05	—	—	—
60	15·25	—	—	—

Mittel: 0·0632

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}145$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}121}$

$k_2 = 0{\cdot}024$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}80$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{15{\cdot}25}{2{\cdot}6} = 5{\cdot}85$	+ 0·00117	0·04823	—
ber.:	5·05	+ 0·00105	0·04835	1·17

selbst an den Grenzen dieses Intervalls die Sicherheit der Resultate stark beeinträchtigt wurde. Die kleinsten Geschwindigkeiten, die eine

Tabelle 76.

$\varkappa = 1 \cdot 7$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	0·8	—	—	—
2	2·3	2·55	45·2	(0·0208)
3	3·6	4·75	43·0	(0·0228)
4	5·1	7·3	40·4	0·0242
5	6·45	9·75	38·0	0·0248
6	7·7	11·75	36·0	0·0247
7	8·9	13·75	34·0	0·0246
8	9·9	15·5	32·25	0·0243
9	10·9	17·2	30·55	0·0242
10	11·9	18·9	28·85	0·0243
11	12·9	20·55	27·2	0·0244
12	13·8	22·15	25·6	0·0246
13	14·7	23·65	24·1	0·0247
14	15·5	25·0	22·75	0·0247
15	16·2	26·15	21·6	0·0246
16	16·9	27·4	20·35	0·0247
18	18·3	29·8	17·95	0·0250
20	19·45	31·55	16·2	0·0247
21	19·9	32·55	15·2	0·0248
23	21·1	34·55	13·2	0·0253
25	21·9	35·85	11·9	0·0251
28	23·05	37·85	9·9	0·0253
34	24·6	40·55	7·2	0·0249
37	25·2	41·5	6·25	0·0245
40	25·8	42·53	5·2	0·0247
45	26·5	43·75	4·0	0·0245
51	27·2	44·95	2·8	0·0247
63	27·9	46·05	1·7	(0·0234)
79	28·2	46·65	1·1	—
91	28·3	—	—	—
115	28·3	—	—	—

Mittel: 0·0248

$k_1 + k_2 = 0 \cdot 0571$

$k_1 =$ **0·0336**

$k_2 = 0 \cdot 0235$

$\bar{k}_2 = 0 \cdot 79$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{28 \cdot 3}{20 \cdot 8} = 1 \cdot 36$	$+ 0 \cdot 00080$	0·04810	—
ber.:	1·43	$+ 0 \cdot 00075$	0·04815	1·73

kinetische Verfolgung nicht mehr zuliessen, konnten durch Vergleich der den beiden entgegenlaufenden Reaktionen zukommenden Anteile ermittelt werden, wobei die bekannte Geschwindigkeit der $H_2O_2 - J'$-

Reaktion als Massstab diente; hierdurch liess sich der genannte Bereich noch um ein Beträchtliches erweitern.

Tabelle 77.

$\varkappa = 1 \cdot 9$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k_p	k
3	2·95	—	—	—	—
4	4·0	7·3	44·2	0·0172 [1])	0·0172 [1])
5	4·95	9·4	42·4	0·0181	0·0174
6	5·9	11·2	40·6	0·0188	0·0176
7	6·7	12·7	39·1	0·0163	0·0174
8	7·55	14·35	37·45	0·0177	0·0178
10	8·9	16·9	34·9		0·0173
11	9·95	18·9	32·9	0·0187	0·0179
12	10·8	20·5	31·3	0·0217	0·0181
13	11·6	22·05	29·75	0·0220	0·0185
14	12·25	23·3	28·5	0·0186	0·0185
15	12·95	24·6	27·2		0·0186
16	13·5	25·7	26·1	0·0191	0·0186
17	14·0	26·6	25·2		0·0184
18	14·6	27·75	24·05	0·0178	0·0185
20	15·7	29·8	22·0	0·0193	0·0186
22	16·8	31·9	19·9	0·0218	0·0189
27	19·0	36·1	15·7		0·0192
32	20·55	39·0	12·8	0·0193	0·0190
38	22·0	41·8	10·0	0·0198	0·0188
42	23·0	43·7	8·1	0·0198	0·0191
48	23·95	45·5	6·3	0·0182	0·0190
54	24·55	46·8	5·0	(0·0167)	0·0188
60	25·0	47·5	4·3		0·0180
67	25·65	48·8	3·0	(0·0170)	0·0181
74	26·05	49·5	2·3	(0·0165)	0·0183
95	26·3	50·0	1·8	—	—
100	26·25	—	—	—	—
111	26·2	—	—	—	—
				0·020 [1])	

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}046$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}024}$

$k_2 = 0{\cdot}022$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}74$

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.:	$\frac{26{\cdot}2}{25{\cdot}6} = 1{\cdot}02$	—	—
ber.:	1·09	+ 0·00020	1·98

[1]) Infolge einer Störung war die Durchmischung während etwa der ersten 10 Minuten nachgewiesenermassen nicht heftig genug. Die anfänglichen Ablesungen blieben daher unberücksichtigt.

Tabelle 78.

t	x	$\varkappa = 2·3$			$\varkappa = 2·4$			$\varkappa = 2·5$		
		$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
2	1·45	3·3	55·7	0·0125	3·5	55·5	(0·0133)	3·6	55·4	(0·0137)
4	2·9	6·65	52·35	0·0130	6·95	52·05	(0·0136)	7·25	51·75	(0·0142)
5	3·85	8·85	50·15	0·0141	9·25	49·75	0·0148	9·6	49·4	0·0154
7	5·0	11·5	47·5	0·0134	12·0	47·0	0·0141	12·5	46·5	0·0148
9	6·15	14·2	44·8	0·0133	14·75	44·25	0·0139	15·4	43·6	0·0146
11	7·35	17·0	42·0	0·0134	17·6	41·4	0·0140	18·4	40·6	0·0147
12	8·1	18·7	40·3	0·0138	19·4	39·6	0·0144	20·3	38·7	0·0152
13	8·65	20·0	39·0	0·0138	20·7	38·3	0·0144	21·7	37·3	0·0153
15	9·65	22·3	36·7	0·0138	23·1	35·9	0·0144	24·1	34·9	0·0152
17	10·65	24·5	34·5	0·0137	25·6	33·4	0·0145	26·6	32·4	0·0153
20	12·15	28·0	31·0	0·0140	29·2	29·8	0·0148	30·4	28·6	0·0157
21	12·45	28·6	30·35	0·0137	29·85	29·15	0·0146	31·1	27·9	0·0155
23	13·3	30·6	28·4	0·0138	32·0	27·0	0·0148	33·3	25·7	0·0157
26	14·45	33·3	25·7	0·0138	34·7	24·3	0·0148	36·1	22·9	0·0158
28	15·15	34·8	24·2	0·0138	36·4	22·6	0·0149	37·9	21·1	0·0159
32	16·2	37·3	21·7	0·0136	38·9	20·1	0·0146	40·5	18·5	0·0157
35	17·05	39·2	19·8	0·0135	40·9	18·1	0·0146	42·6	16·4	0·0159
38	17·8	41·0	18·0	0·0135	42·6	16·4	0·0146	44·5	14·5	0·0160
41	18·45	42·4	16·6	0·0134	44·3	14·7	0·0147	46·2	12·8	0·0162
45	19·15	44·1	14·9	0·0133	45·9	13·1	0·0145	47·9	11·1	0·0161
49	19·85	45·6	13·4	0·0131	47·6	11·4	0·0146	49·6	9·4	0·0163
53	20·35	46·8	12·2	0·0131	48·8	10·2	0·0144	50·8	8·2	0·0163
65	21·6	49·7	9·3	0·0123	51·8	7·2	0·0140	54·0	5·0	0·0165
74	22·2	51·1	7·9	0·0118	53·3	5·7	(0·0137)	55·5	3·5	0·0166
86	22·6	52·0	7·0	0·0108	54·2	4·8	(0·0127)	56·5	2·5	0·0160
96	23·5	54·15	4·85	0·0113	56·4	2·6	0·0141	—	—	—
101	23·7	54·5	4·5	0·0116	56·9	2·1	0·0143	—	—	—

	μ_∞	$\xi_{101'}$	$(J_2)_{101'}$	$\bar{\varkappa}$
gef.:	$\frac{25·0^{1)}}{34·0} = 0·735$	$-0·00080$	0·05030	
ber.:	0·715	$-0·00085$	0·05035	$\frac{59·0}{25·0^{1)}} = 2·36$

Mittel: 0·0145
$k_1 + k_2 = 0·0334$
$k_1 =$ **0·0139**
$k_2 = 0·0195$
$\frac{k_1}{k_2} = 0·66$

[1]) Graphisch extrapoliert.

Die Versuche Tab. 73—82[1]) beziehen sich demnach auf die oben genannten Anfangsbedingungen, für die sich ($K_J = 0.00139$, $\alpha = 0.89$) $[J'] = 0.0298$, $[J_3'] = 0.0209$ berechnen ($CH_3COONa = 0.4$ norm.). Sie finden sich — unter Einbeziehung einiger früherer Versuche — vereinigt in Tab. 83, Fig. 17.

Tabelle 79.

$\varkappa = 4.2$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k_p
3	1·5	6·3	56·3	(0·0153)
5	2·0	8·4	54·2	0·0125
7	2·65	11·3	51·3	0·0123
10	3·5	14·7	47·9	0·0116
12	4·15	17·45	45·55	0·0115
14	4·7	19·8	42·8	0·0118
16	5·25	22·1	40·5	0·0118
20	6·4	26·9	35·7	0·0122
25	7·35	30·9	31·7	0·0118
27	7·7	32·4	30·2	0·0117
30	8·3	34·9	27·7	0·0118
38	9·6	40·4	22·2	0·0118
45	10·4	43·7	18·9	0·0116
53	11·4	47·9	14·7	0·0119
55	11·65	49·0	13·6	0·0120
60	12·15	51·0	11·6	0·0122
67	12·6	52·9	9·7	0·0121
75	13·2	55·5	7·1	0·0126
82	13·5	56·7	5·9	0·0125
				Mittel: 0·0120
				$k_1 + k_2 = 0.0276$
				$k_1 = \mathbf{0.0066}$
				$k_2 = 0.0210$
				$\bar{k}_2 = 0.70$

	μ_∞	$\xi_{82'}$	$(J_2)_{82'}$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{15.0}{50.6}$[2]) = 0·297	— 0·00190	0·05130	—
ber:	0·314	— 0·00244	0·05184	4·38

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ab. Die Potenz q

$$q = \frac{\Delta \log k_1}{\Delta \log [H^{\cdot}]},$$

nach welcher diese Abnahme unter den untersuchten Verhältnissen

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

[2]) Graphisch extrapoliert.

Tabelle 80.

t	x	($\varkappa = 1.0$)		$\varkappa = 11.0$		
		$a - x$	(k_p)	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k_p
4	0·6	67·7	0·00096	6·6	61·7	0·0110
8	1·2	67·1	0·00097	13·2	55·1	0·0116
11	1·6	66·7	0·00086	17·6	50·7	0·0118
13	1·75	66·55	0·00049	19·25	49·05	0·0110
16	2·0	66·3	0·00055	22·0	46·3	0·0105
20	2·3	66·0	0·00049	25·3	43·0	0·0100
25	2·7	65·6	0·00053	29·7	38·6	0·0100
28	3·05	65·25	(0·00077)	33·5	34·8	0·0104
35	3·55	64·75	0·00048	39·0	29·3	0·0105
42	4·0	64·3	0·00043	44·0	24·3	0·0107
47	4·35	63·95	0·00053	47·8	20·5	0·0111
53	4·7	63·6	0·00035	51·7	16·6	0·0116
61	5·15	63·15	0·00038	56·6	11·7	—
70	5·5	62·8	—	—	—	—
82	6·1	62·2	—	—	—	—
90	6·35	—	—	—	—	—
95	6·6	—	—	—	—	—
100	6·7	—	—	—	—	—
110	6·8	—	—	—	—	—
255	6·8	—	—	—	—	—

Mittel: 0·0108
$k_1 + k_2 = 0·0249$
$k_1 = \mathbf{0·0023}$
$k_2 = 0·0226$
$\bar{k}_2 = 0·76$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{6·8}{61·5} = 0·11$	− 0·00340	0·05210	—
ber.:	0·102	− 0·00480	0·05350	10·1

Tabelle 81.

t	x	t	x
4	0·5	46	2·8
6	0·65	52	2·95
10	0·9	56	3·05
12	1·05	60	3·15
16	1·2	70	3·2
20	1·4	80	3·25
27	1·9	120	3·5
34	2·3	140	3·5

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{3·5}{61·8} = 0·057$$
$$k_1 = 0·057 \cdot 0·023 = \mathbf{0·0013}.$$

Tabelle 82.

$$x_\infty = 0·85 \text{ ccm}$$
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0·85}{71·15} = 0·012$$
$$k_1 = 0·012 \quad k_2 = 0·012 \cdot 0·023 \doteq \mathbf{0·0003}.$$

Tabelle 83.
$[J_3'] = 0{\cdot}0209.$ $[J'] = 0{\cdot}0298.$

Tab.	$[H^{\cdot}]\cdot 10^7$	k_1	q	$k_1[H^{\cdot}]^{1{\cdot}50}\cdot 10^{10}$	$\log([H^{\cdot}]\cdot 10^7)$	$\log(k_1\cdot 10^4)$
1	2·63	0·48	— 1·51	0·439	0·307	3·681
2	2·71	0·325	— 1·51	0·458	0·433	3·512
26	4·05	0·180	— 1·52	0·465	0·607	3·255
3	5·42	0·121	— 1·53	0·483	0·734	3·083
13	6·78	0·0822 [1]	— 1·52	0·457	0·831	2·915
12		0·0860	— 1·53	0·478		2·934
4	11·8	0·0336	— 1·51	0·435	1·072	2·526
35	13·55	0·0264	— 1·50	0·416	1·132	2·422
5	15·1	0·0240	— 1·52	0·446	1·179	2·380
6	20·3	0·0139	— 1·48	0·402	1·307	2·143
70	27·1	0·00945 [1]	— 1·50	0·421	1·433	1·975
43		0·0091	— 1·48	0·406		1·959
7	33·8	0·0066	— 1·49	0·411	1·529	1·819
8	67·7	0·0023	— 1·47	0·405	1·831	1·362
9	101·5	0·0013	— 1·50	0·420	2·006	1·114
10	271	0·0003	—	0·423	2·433	0·477
			Mittel: — 1·50	0·435		

erfolgt, ist, wie insbesondere die zu einer **Geraden** führende logarithmische Darstellung in Fig. 17 zeigt, ersichtlicherweise hier mit keinerlei,

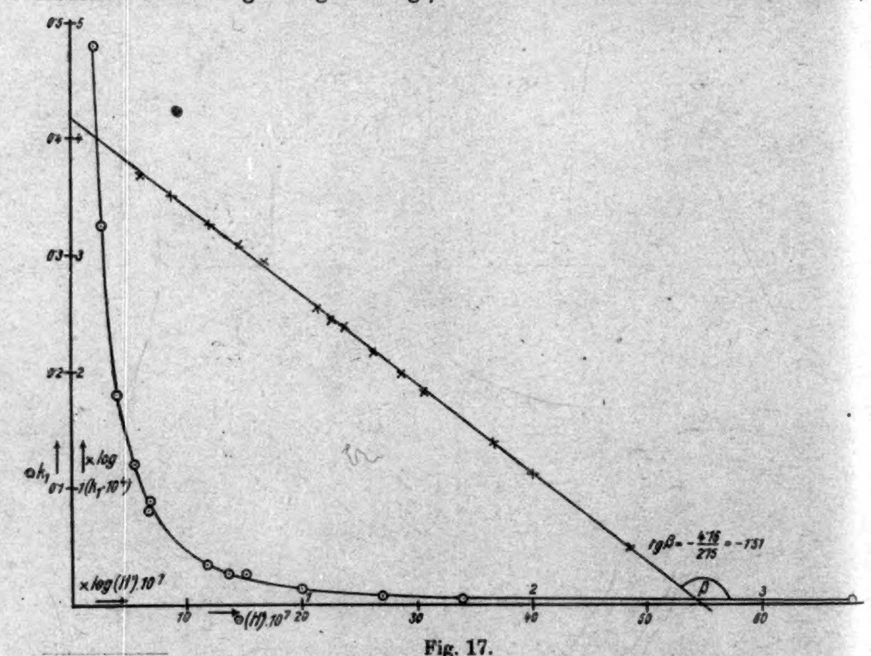


Fig. 17.

[1]) Umgerechnet auf $[J_3'] = 0{\cdot}0209$; $([J'] = 0{\cdot}03075)$.

Tabelle 84. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

I			II			III			IV		
t	*x*	*k*	*t*	*x*	*k*	*t*	*x*	*k*	*t*	*x*	*k*
0·5[1]	0·0	—	0·75	0·55	—	—	—	—	0·5	0·5	—
0·75	0·9	0·219	1	0·9	—	0·25	0·5	—	1	1·1	(0·0522)
1·25	2·3	0·209	1·5	1·6	(0·084)	0·5	1·3	0·150	1·5	1·65	0·0506
1·5	3·1	0·228	2	2·05	0·071	0·75	2·0	0·144	2	2·15	0·0498
1·75	3·5	0·215	2·5	2·5	0·068	1	2·8	0·158	2·5	2·5	(0·0461)
2·25	4·4	0·215	3	3·0	0·070	1·75	4·5	0·155	3	3·05	0·0488
—	—	—	3·5	3·4	0·069	2	5·0	0·156	3·5	3·5	0·0490
	Mittel:	0·22		Mittel:	0·070		Mittel:	0·153		Mittel:	0·050

Tabelle 85*[2]. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	*x*	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	*k*
0·25	0·65	—	—	—
0·5	1·4	—	—	—
0·75	2·6	5·55	0·340	0·340
1	3·6	4·55	0·345	0·342
1·25	4·4	3·75	0·336	0·340
1·5	5·1	3·05	0·359	0·345
1·75	5·65	2·5	0·345	0·345
2	6·15	2·0		0·352
2·5	6·8	1·35	0·356	0·349
3	7·25	0·9	0·352	0·350
3·5	7·6	0·55	—	—
		Mittel:	0·348	0·345

	μ_∞	ξ_∞	$J_{2\infty}$
gef.	—	+ 0·00090	0·00462
ber.	900	+ 0·00070	0·00445

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}795}$
$k_2\,\text{ber.} = 0{\cdot}00088$
$\varkappa\,\text{ber.} = 1{\cdot}001$

Tabelle 86*. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	*x*	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	*k*
0·5	—	—	—	—
1	1·0	6·45	(0·125)	(0·125)
1·5	2·0	5·45	0·146	0·136
2	2·9	4·55	0·157	0·143
2·5	3·65	3·8	0·156	0·146
3	4·25	3·2	0·149	0·147
3·5	4·8	2·65	0·164	0·149
4	5·3	2·15	(0·182)	0·154
4·5	5·65	1·8	0·154	0·154
5	6·0	1·45	—	0·158
		Mittel:	0·152	0·148

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}35}$
$k_2\,\text{ber.} = 0{\cdot}00086$
$\varkappa\,\text{ber.} = 1{\cdot}003$

[1]) Beginn der Gasentwicklung.

[2]) Bezüglich der Bedeutung des * vgl. S. 111.

Tabelle 87*. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	0·6	—	—	—
1·5	1·45	8·35	(0·084)	(0·084)
2	2·05	7·75	0·065	0·074
2·5	2·7	7·1	0·076	0·075
3	3·2	6·6		0·072
3·5	3·8	6·0	0·073	0·074
4·5	4·65	5·15		0·072
5	5·1	4·7	0·071	0·073
5·5	5·5	4·3	0·077	0·073
6	5·7	4·1		0·070
7	6·4	3·4	0·068	0·072
8	7·05	2·75		0·075
9	7·45	2·35	(0·080)	0·074
10	7·95	1·85	—	(0·077)
12	8·55	1·25	—	(0·079)
14	9·25	0·55	—	—
16	9·7	0·1	—	—
20	10·15			
31	10·3		Mittel: 0·071	0·073

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	—	(+ 0·00123)	0·00497
ber.	180	+ 0·00087	0·00467

$k_1 =$ **0·163**
k_2 ber. $= 0{\cdot}00090$
$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}006$

Tabelle 88*. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
2	0·2	—	—	—
3	0·7	9·95		(0·0213)
4	1·05	9·6	0·0182	0·0184
5	1·55	9·1		(0·0200)
6	1·8	8·8	0·0189	0·0187
7	2·2	8·45	0·0176	0·0185
8	2·6	8·05		0·0188
9	2·85	7·8	0·0174	0·0182
10	3·15	7·5	0·0170	0·0180
12	3·5	7·1	(0·0119) [1]	(0·0167)
14	4·1	6·55	0·0175	(0·0169)
16	4·6	6·05	0·0172	0·0170
18	5·2	5·45	0·0227	0·0177
20	5·7	4·95	0·0209	0·0180
22	6·1	4·55	0·0183	0·0180
24	6·5	4·15		0·0182
27	6·95	3·7	0·0183	0·0180
30	7·3	3·35	(0·0144)	0·0177
34	7·75	2·9		0·0174
40	8·5	2·15	0·0187	0·0180
49	9·4	1·25	—	(0·0196)
56	9·8	0·85	—	(0·0202)
73	10·3	0·35	—	(0·0208)
			Mittel: 0·0185	0·0180

$k_1 =$ **0·0426**
k_2 ber. $= 0{\cdot}00086$
$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}02$

[1] Vorübergehende Verlangsamung der Rührung.

Tabelle 89*.

$\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	1·5	—	—	—
0·75	3·0	10·5	0·232	0·232
1	4·25	9·25	0·220	0·226
1·25	5·4	8·1	0·230	0·227
1·5	6·5	7·0	0·253	0·234
2	8·0	5·5	0·209	0·226
2·5	9·3	4·2	0·234	0·228
3	10·3	3·2	0·236	0·229
3·5	11·2	2·3	(0·287)	0·239
4	11·7	1·8	0·217	0·235
5	12·65	0·85	—	(0·255)
6	13·2	0·3	—	—
			Mittel: 0·228	0·230
			$k_1 =$ **0·525**	
			k_2 ber. = 0·00175	
			$\varkappa$ ber. = 1·004	

Tabelle 90*.

$\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·75	0·8	—	—	—
1	1·25	—	—	—
1·5	2·3	9·55	0·091	0·091
2	3·25	8·6	0·091	0·091
2·5	4·0	7·85	(0·079)	0·087
3	4·7	7·15	0·081	0·086
3·5	5·45	6·4	0·096	0·088
4	6·0	5·85	(0·078)	0·086
4·5	6·6	5·25	0·094	0·087
5	7·05	4·8	(0·078)	0·086
5·5	7·55	4·3	0·095	0·087
6	8·0	3·85	0·096	0·088
7	8·6	3·25	(0·074)	0·086
8	9·2	2·65	—	0·086
9	9·75	2·1	0·095	0·088
10	10·1	1·75	—	0·087
12	10·75	1·1	0·094	0·089
15	11·35	0·5	—	—
28	11·85	—	—	—
			Mittel: 0·093	0·088
			$k_1 =$ **0·213**	
			k_2 ber. = 0·0017	
			$\varkappa$ ber. = 1·008	

Tabelle 91*.

t	x	($\varkappa = 1·0$)		$\varkappa = 1·1$			
		$\bar{a} - \bar{x}$	(k)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
2	0·4	—	—	—	—	—	—
3	0·85	13·95	0·0138	—	—	—	—
4	1·2	13·6	0·0124	0·85	13·55	0·0132	(0·0132)
6	1·85	12·95	0·0115	1·6	12·8	0·0123	0·0128
8	2·55	12·25	0·0117	2·35	12·05	0·0131	0·0129
10	3·1	11·7	0·0113	2·95	11·45	0·0111	0·0124
12	3·65	11·15	0·0111	3·55	10·85	0·0116	0·0123
15	4·2	10·6	0·0102	4·2	10·2	0·0089	0·0115
18	4·8	10·0	0·0099	4·85	9·55	0·0095	0·0111
22	5·75	9·05	0·0101	5·9	8·5		0·0114
24	5·95	8·85	0·0096	6·1	8·3	0·0101	0·0109
27	6·4	8·4	0·0093	6·6	7·8	0·0090	0·0106
31	6·95	7·85	0·0091	7·2	7·2	0·0087	0·0104
36	7·45	7·35	0·0086	7·75	6·65		(0·0099)
42	8·4	6·4	0·0088	8·8	5·6		0·0103
49	9·3	5·5	0·0089	9·8	4·6	0·0108	0·0106
57	10·05	4·75	0·0087	10·6	3·8	0·0104	0·0105
67	10·75	4·05	0·0085	11·4	3·0	0·0103	0·0105
73	11·15	3·65	0·0084	11·8	2·6	0·0103	0·0106
80	11·7	3·1	0·0086	12·45	1·95	—	0·0111
91	12·35	2·45	0·0086	13·15	1·25	—	0·0119
110	13·2	—	—	—	—	—	—
120	13·65	—	—	—	—	—	—
132	13·95	—	—	—	—	—	—
						Mittel: 0·0106	0·0112

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	$\frac{13·95}{1·15} = 12$	$+0·00125$	0·00688
ber.	13	$+0·00111$	0·00676

$k_1 + k_2 = 0·0244$

$k_1 = \mathbf{0·0222}$

$[k_2 = 0·0022]$

k_2 ber. $= 0·0017$

$\varkappa$ ber. $= 1·07$

Tabelle 92.

$\varkappa = 1·0.$

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
1	2·2	—	—	—
1·5	3·6	5·1	(0·211)	(0·211)
2	4·95	3·75	0·267	0·239
2·5	5·85	2·85	0·239	0·239
3	6·6	2·1	0·265	0·245
3·5	7·2	1·5	0·292	0·255
5	8·4	0·3	—	—
			Mittel: 0·266	0·244

$k_1 = \mathbf{0·61}$

k_2 ber. $= 0·00174$

$\varkappa$ ber. $= 1·003$

Tabelle 93. $\varkappa \doteq 1 \cdot 0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	2·4	—	—	—
1·5	4·0	4·15	0·283	0·283
2	5·1	3·05	0·267	0·275
2·5	5·95	2·2	0·284	0·279
3	6·6	1·55	0·304	0·285
			Mittel: 0·285	0·281
				k_1 = **0·648**
				k_2 ber. = 0·0025
				$\varkappa$ ber. = 1·004

Tabelle 94. $\varkappa \doteq 1 \cdot 0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·9	—	—	—
1	2·5	8·35	(0·152)	(0·152)
1·5	4·0	6·85	0·172	0·162
2	5·3	5·55	0·183	0·168
2·5	6·45	4·4	0·202	0·177
3	7·25	3·6	0·174	0·176
3·5	7·9	2·95	0·173	0·176
4	8·5	2·35	0·197	0·179
5	9·35	1·5	0·195	0·182
6	9·8	1·05		0·178
7	10·3	0·55	0·218	(0·193)
8	10·45	0·4	—	—
13	10·85			
15	10·9		Mittel: 0·190	0·174
			k_1 = **0·487**	
			k_2 ber. = 0·0025	
			$\varkappa$ ber. = 1·006	

Tabelle 95. $\varkappa \doteq 1 \cdot 0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·8	—	—	—
1	2·3	9·0	—	(0·134)
1·5	3·6	7·7	—	(0·135)
2	4·9	6·4	0·161	0·143
2·5	5·9	5·4	0·148	0·144
3	6·75	4·55	0·149	0·145
3·5	7·5	3·8	0·156	0·147
4	8·0	3·3	(0·122)	0·144
5	8·9	2·4	(0·138)	0·142
6	9·5	1·8	(0·125)	0·140
			Mittel: 0·153	0·144
			k_1 = **0·352**	
			k_2 ber. = 0·0024	
			$\varkappa$ ber. = 1·007	

Tabelle 96. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-x$	k_p	k
1	0·9	—	—	—
1·5	1·6	9·9	—	(0·0593)
2	2·4	9·1	—	(0·0663)
2·5	3·15	8·35	0·0747	0·0690
3	3·85	7·65	0·0761	0·0708
3·5	4·5	7·0	0·0771	0·0720
4	5·05	6·45	0·0711	0·0720
5	5·95	5·55	(0·0653)	0·0702
6	6·8	4·7	0·0722	0·0706
8	8·15	3·35	0·0735	0·0714
9	8·55	2·95	(0·0552)	0·0694
14	10·0	—	—	—
20	10·5	—	—	—
			Mittel: 0·0740	0·0707
			$k_1 = \mathbf{0{\cdot}171}$	
			k_2 ber. = 0·0024	
			$\varkappa$ ber. = 1·015	

Tabelle 97. $\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	0·6	—	—	—
2	1·7	10·6	—	(0·0429)
2·5	2·35	9·95	0·0490	0·0470
3	3·0	9·3	0·0586	0·0498
4	4·0	8·3	0·0494	0·0497
5	4·85	7·45	0·0469	0·0490
6	5·6	6·7	0·0461	0·0484
7	6·25	6·05	0·0443	0·0478
8	6·8	5·5	0·0414	0·0468
9	7·35	4·95	0·0457	0·0468
10	7·7	4·6	0·0318	0·0452
12	8·5	3·8	0·0415	0·0443
14	9·15	3·15	0·0407	0·0438
16	9·65	2·65	0·0375	0·0430
18	10·05	2·25	0·0355	0·0421
21	10·55	1·75	0·0364	0·0412
26	11·15	1·15	0·0365	0·0403
32	11·45	0·85	—	—
				Mittel: 0·0490
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}113}$
				k_2 ber. = 0·0025
				$\varkappa$ ber. = 1·02

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	—	+ 0·00101	0·00393
ber.	45	+ 0·00102	0·00392

Tabelle 98. ($\varkappa = 1.0$).

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	(k)
3	0.2	—	—	—
6	0.55	10.05	0.0050	0.00495
9	0.9	9.7	0.0051	0.00504
12	1.3	9.3		0.00534
15	1.5	9.1	0.0046	0.00483
18	1.8	8.8	0.0049	0.00483
21	2.2	8.4		0.00515
24	2.4	8.2	0.0051	0.00493
29	2.75	7.85		0.00470
32	3.1	7.5	0.0052	0.00490
36	3.25	7.25	(0.0037)	0.00473
40 [1]	3.65	6.95	(0.0046)	0.00373
			Mittel: 0.0050	0.00492
			$k_1 = \mathbf{0.0115}$	
			k_2 ber. $= 0.0025$	
			$\varkappa$ ber. $= 1.22$	

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	—	+ 0.00067	0.00421
ber.	4.6	+ 0.000595	0.00428

Tabelle 99. $\varkappa = 1.35$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
	2.05	—	—	—	—
1.5	2.85	1.05	204.45	0.00446	0.00446
2	3.65	2.15	203.35	0.00468	0.00457
2.3	4.4	3.15	202.35	0.00428	0.00446
3	5.2	4.25	201.25	0.00474	0.00454
3.5	6.0	5.3	200.2	0.00454	0.00455
4	6.75	6.35	199.15	0.00456	0.00454
5	7.4	7.25	198.25	(0.00394)	0.00446
6	8.6	8.85	196.65	(0.00352)	0.00425
7	9.8	10.5	195.0	(0.00366)	0.00414
				Mittel: 0.00454	0.00444
				$k_1 + k_2 = 0.0104$	
				$k_1 = \mathbf{0.00775}$	
				$(k_2 = 0.00265)$	
				$(\bar{k}_2 = 0.84)$	

[1]) Der Versuch musste aus äusseren Gründen vorzeitig abgebrochen werden.

die Versuchsfehler überschreitenden Schwankungen behaftet, und liegt wohl bei —1·50, welcher Mittelwert auch aus Tab. 83 ersichtlich ist; behufs Ausgleichung, die hier wohl unbedenklich angängig ist, wurde hierbei für die Δ-Berechnungen jeweils das ganze zur Verfügung stehende Intervall herangezogen.

Die gleiche Beziehung spiegelt sich in der Konstanz des in der drittletzten Kolumne enthaltenen Produktes $k_1[H^{\cdot}]^{1\cdot50}$, das kaum einen Gang aufweist.

So klar nun aber auch dieses Ergebnis ist, es kann in ihm doch nichts anderes erblickt werden, als der Ausdruck für die Gesetz-

Tabelle 100.

$\varkappa = 1\cdot5$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
1	1·8	—	—	—	—
1·5	3·05	1·85	468·35	0·00342	0·00342
2	4·2	3·6	466·6	0·00326	0·00344
2·5	5·35	5·3	464·9	0·00316	0·00329
3	6·4	6·9	463·3	0·00300	0·00321
3·5	7·5	8·55	461·65	0·00310	0·00317
4	8·5	10·1	460·1	(0·00292)	0·00314
4·5	9·6	11·7	458·5	(0·00302)	0·00313
				Mittel: 0·00320	0·00324
				$k_1 + k_2 = 0\cdot00736$	
				$k_1 = \mathbf{0\cdot00491}$	
				$(k_2 = 0\cdot00245)$	
				$(\bar{k}_2 = 0\cdot79)$	

mässigkeit in einem mehr oder minder willkürlich gewählten Querschnitt durch die Gesamtheit der möglichen Reaktionsbedingungen. Ein Einblick in die bisher durchgeführten Untersuchungen belehrt bereits, dass die vorhin aufgezeigte $H^{\cdot}$-Abhängigkeit nicht allgemein vorherrschen kann, dass sie vielmehr ihrerseits wiederum in irgendeiner funktionellen Beziehung zum Jodionengehalt stehen müsse. Um diese letztere zu ermitteln, musste das Versuchsmaterial noch weiterhin ergänzt werden. Dies geschieht in den nachfolgenden Messungen Tab. 84—114 [1]), die unter Einordnung der übrigen hierhergehörigen Versuche in Tab. 115 vereinigt sind.

---

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

Tabelle 101.

$\varkappa = 2{\cdot}0.$

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k_p	k
2	0·5	—	—	—	—
5	3·2	5·4	466·1	0·00167	0·00167
7	4·75	8·5	463·0	(0·00145)	0·00158
9	6·25	11·5	460·0	(0·00141)	0·00153
12	8·8	16·6	454·9	0·00161	0·00156
14	10·5	20·0	451·5	0·00163	0·00157
15	11·35	21·7	449·8	0·00164	0·00158
16	12·2	23·4	448·1	0·00165	0·00158
18	13·9	26·8	444·7	0·00165	0·00159
20	15·65	30·3	441·2	0·00171	0·00160
22	17·3	33·6	437·9	0·00163	0·00161
24	19·1	37·2	434·4	0·00179	0·00162
26	20·8	40·6	430·9	0·00170	0·00163
28	22·45	43·9	427·6	0·00167	0·00163
30	24·25	47·5	424·0	0·00171	0·00165
32	25·8	50·6	420·9		0·00165
34	27·55*	54·1	417·4	0·00181	0·00166
36	29·2	57·4	414·1	0·00172	0·00166
38	30·85	60·7	410·8	0·00174	0·00166
40	32·5	64·0	407·5	0·00175	0·00166
42	34·0	67·0	404·5	0·00160	0·00166
44	35·7	70·4	401·1	0·00183	0·00167
47	38·15	75·3	396·2	0·00178	0·00168
50	40·5	80·0	391·5	0·00173	0·00168
53	42·7	84·4	387·1	0·00164	0·00168
56	45·2	89·4	382·1	0·00188	0·00169
60	48·2	95·4	376·1	0·00172	0·00169
66	52·7	104·4	367·1	0·00176	0·00170
69	54·85	108·7	362·8	0·00170	0·00170
73	57·5	114·0	357·5	0·00160	0·00169
75	59·0	117·0	354·5	0·00183	0·00170
78	60·95	120·9	350·6	0·00180	0·00169
81	63·35	125·7	345·8		0·00171
84	65·45	129·9	341·6	0·00176	0·00171
87	67·5	134·0	337·5	0·00175	0·00171
91	70·25	139·5	332·0	0·00178	0·00171
94	72·2	143·4	328·1	0·00171	0·00172
100	75·9	150·8	320·7	0·00165	0·00171
				Mittel: 0·00172	0·00165 [1]

t	ξ	J_2	
			$k_1 + k_2 = 0{\cdot}00396$
100′	$-0{\cdot}00036$	0·00519	$k_1 = 0{\cdot}00198$
120′	$-0{\cdot}00035$	0·00518	$k_2 = 0{\cdot}00198$
145′	$-0{\cdot}00035$ [1]	0·00518	$\bar{k}_2 = 0{\cdot}63$

[1] Aus $\frac{m-1}{m+1} = -\frac{0{\cdot}00035}{0{\cdot}0408}$ berechnet sich $m = \frac{k_1}{k_2} = 0{\cdot}983$, und daher $\varkappa = 2{\cdot}018$, anstatt, wie oben angenommen, $\varkappa = 2{\cdot}00$, was auch in dem geringfügigen Gang der letzten Kolumne zum Ausdruck kommt, den Zahlenwert von k_1 aber nicht wesentlich beeinflusst.

Tabelle 102*. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·3	—	—	—
1	0·9	7·85	(0·064)	(0·064)
1·5	1·55	7·2	0·0751	0·069
2	2·15	6·6	0·0756	0·071
2·5	2·7	6·05	0·0756	0·072
3	3·2	5·55	0·0745	0·073
3·5	3·65	5·1	0·0771	0·074
4	4·1	4·65	0·0766	0·074
4·5	4·5	4·25	0·0781	0·074
5	4·9	3·85	0·0859	0·076
6	5·55	3·25		0·075
7	6·05	2·7	0·0770	0·076
8	6·55	2·2		0·078
9	6·9	1·85	(0·0821)	0·078
10	7·3	1·45	—	(0·085)
11	7·55	1·2	—	(0·080)
13	8·0	0·75	—	(0·084)
15	8·35	0·3	—	—
19	8·6	0·15	—	—
23	8·75			
26	8·75		Mittel: 0·077	0·074
			$k_1 =$ **0·177**	
			$k_{2\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0025$	
			$\varkappa_{\text{ber.}} = 1{\cdot}015$	

Tabelle 103*. $\varkappa = 1{\cdot}05$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k_p	k
1	0·15	—	—	—	—
2	0·55	0·4	8·9	0·0191	0·0191
3	1·0	0·9	8·4	0·0251	0·0221
4	1·4	1·3	8·0	0·0212	0·0217
5	1·7	1·6	7·7	0·0166	0·0205
6	1·95	1·9	7·4	0·0173	0·0198
8	2·6	2·55	6·75	0·0200	0·0199
10	3·1	3·1	6·2	0·0185	0·0196
12	3·65	3·7	5·6	0·0221	0·0200
14	4·0	4·05	5·25	0·0141	0·0191
17	4·5	4·55	4·75	0·0145	0·0182
21	5·2	5·3	4·0	0·0186	0·0183
25	5·65	5·8	3·5	0·0145	0·0177
30	6·35	6·5	2·8	0·0194	0·0180
37	6·9	7·1	2·2	0·0150	0·0174
43	7·4	7·6	1·7	0·0187	0·0176
47	7·7	7·95	1·35	0·0250	0·0182
54	8·15	8·4	0·9	0·0250	0·0192

Mittel Anfg., rund: 0·020
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}046$
$k_1 =$ **0·043**(7)
$k_2 = 0{\cdot}002$(3)
$k_{2\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0025$
$\varkappa_{\text{ber.}} = 1{\cdot}06$

Tabelle 104*. $\varkappa = 1{\cdot}15$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	0·1	—	—	—
3	0·4	0·35	8·4	0·0089
5	0·8	0·8	7·95	(0·0104)
7	1·05	1·1	7·65	(0·0097)
10	1·35	1·45	7·3	0·0087
13	1·6	1·75	7·0	0·0081
16	1·9	2·1	6·65	0·0080
20	2·4	2·65	6·1	0·0082
24	2·85	3·15	5·6	0·0084
29	3·3	3·7	5·05	0·0085
35	3·7	4·15	4·6	0·0082
40	4·15	4·65	4·1	0·0084
46	4·5	5·1	3·65	0·0084
53	4·9	5·55	3·2	0·0084
64	5·6	6·35	2·4	0·0086
78	6·0	6·8	1·95	0·0085
92	6·6	—	—	—
103	6·7	—	—	—
				Mittel: 0·0084

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0193$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0168}$
$k_2 = 0{\cdot}0025$
$k_2 = 0{\cdot}79$

Tabelle 105. $\varkappa = 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·7	—	—	—
0·75	1·6	4·85	0·296	0·296
1	2·5	3·95	0·356	0·326
1·25	3·1	3·35		0·312
1·5	3·8	2·65	0·346	0·336
1·75	4·3	2·75		0·342
2	4·75	1·7	0·385	0·352
2·5	5·3	1·15	0·340	0·349
3	5·8	0·65	—	(0·378)
4	6·2	0·25	—	—
			Mittel: 0·345	0·330

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}80}$
$k_{2\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0033$
$\varkappa_{\text{ber.}} = 1{\cdot}004$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	—	+0·00048	0·00962
ber.	242	+0·00055	0·00968

Tabelle 106. $\varkappa = 1·0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·7	—	—	—
1	1·9	8·15	(0·119)	(0·119)
1·5	2·95	7·1	0·120	(0·119)
2	3·9	6·15	0·125	0·121
2·5	4·8	5·25	0·137	0·125
3	5·5	4·55	0·124	0·125
3·5	6·15	3·9	0·134	0·126
4	6·65	3·4		0·125
5	7·55	2·5	0·128	0·127
6	8·25	1·8	(0·143)	0.130
7	8·8	1·25	(0·158)	(0·134)
8	9·2	0·85	—	—
10	9·8	0·25	—	—
12	10·3	—	—	—
			Mittel: 0·127	0·126
			$k_1 = \mathbf{0·295}$	
			k_2 ber. $= 0·0061$	
			$\varkappa$ ber. $= 1·02$	

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.:	—	$+0·00090$	0·00310
ber.:	48·5	$+0·00084$	0·00316

Tabelle 107. $\varkappa = 1·0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	0·6	—	—	—
2	1·45	10·15	(0·035)	(0·035)
3	2·45	9·15	0·045	0·040
4	3·25	8·35	0·040	0·040
5	3·95	7·65	(0·037)	0·039
6	4·7	6·9	0·045	0·040
7	5·4	6·2	0·046	0·041
8	5·95	5·65	0·040	0·041
9	6·4	5·2	0·036	0·040
10	6·8	4·8	0·035	0·040
12	7·5	4·1	0·034	0·039
14	8·2	3·4		0·0385
16	8·65	2·95	0·036	0·038
19	9·25	2·35	0·033	0·037
23	9·85	1·75	0·032	0·036
31	10·65	0·95	—	—
37	11·2	0·4	—	—
			Mittel: 0·045	
			k_1 rund $= \mathbf{0·10}$	
ξ_∞	$(J_2)_\infty$		k_2 ber. $= 0·0061$	
$+0·00096$	0·00308		$\varkappa$ ber. rund $= 1·07$	

Die mit * bezeichneten Messungen wurden zu einem durch die Kriegsereignisse bedingten, sehr viel späteren Zeitpunkte ausgeführt als alle übrigen; dies sei deshalb vermerkt, weil diese letzteren Messungen sich wohl den hier zu besprechenden, sowie allen sonstigen Gesetzmässigkeiten lückenlos einfügen, in ihren Absolutwerten aber Geschwindigkeiten ergaben, die gegenüber den anderen — früheren — Messresultaten durchwegs um einen relativ gleichen Betrag zu hoch

Tabelle 108.

t	x	($\varkappa = 1{\cdot}0$)			$\varkappa = 1{\cdot}2$		
		$\bar{a} - \bar{x}$	(k_p)	(k)	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·15	—	—	—	—	—	—
2	0·6	11·5		(0·0127)	0·55	11·4	(0·0165)
3	1·1	11·0	0·0160	0·0160	1·15	10·8	0·0200
4	1·5	10·6	0·0161	0·0160	1·6	10·35	0·0195
6	2·2	9·9	0·0148	0·0155	2·45	9·5	0·0191
8	2·85	9·25	0·0147	0·0153	3·25	8·7	0·0191
10	3·3	8·8		0·0143	3·8	8·15	0·0181
13	4·2	7·9	0·0137	0·0146	4·85	7·1	0·0185
16	4·85	7·25	0·0124	0·0142	5·65	6·3	0·0183
19	5·5	6·6	0·0136	0·0141	6·4	5·55	0·0183
22	6·05	6·05	0·0126	0·0138	7·1	4·85	0·0184
26	6·65	5·45	—	0·0134	7·8	4·15	0·0182
30	7·1	5·0	—	—	8·35	3·6	0·0179
34	7·55	4·55	—	—	8·9	3·05	0·0179
40	8·1	4·0	—	—	9·55	2·4	0·0178
45	8·6	3·5	—	—	10·15	1·8	0·0186
52	9·05	3·05	—	0·0116	10·7	1·25	0·0191
57	9·25	2·85	—	0·0110	10·9	1·05	0·0188
				Mittel: 0·0160			Mittel: 0·0185
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}037}$			$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0426$
							$k_1 = 0{\cdot}0355$
							$k_2 = 0{\cdot}0071$
							$\bar{k}_2 = 0{\cdot}90$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.:	—	$+0{\cdot}00060$	0·00330
ber.:	5·0	$+0{\cdot}00069$	0·00321

erscheinen. Der Ursache dieser Erscheinung wurde nicht näher nachgegangen, zumal von den seinerzeit in Verwendung genommenen Reagenzien usw. nichts mehr vorhanden und auch nichts mehr beschaffbar war. Auf den Umstand, dass es sich hier durchwegs um an Jod gesättigte Lösungen handelte, ihre unmittelbaren Vergleichszahlen aber sich auf ungesättigte Systeme beziehen, möchte ich in Anbetracht der sonstigen Erfahrungen (vgl. S. 75) nicht allzuviel Gewicht legen; so sei denn dieser Tatbestand (*) einfach registriert.

Tabelle 109.

t	x	$\varkappa = 1.0$		$\varkappa = 1.04$		
		$\bar{a} - \bar{x}$	k	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
0.5	1.0	—	—	—	—	—
1	2.7	16.25	0.0864	1.75	16.2	0.089
1.5	4.15	14.8	0.0838	3.3	14.65	0.088
2	5.6	13.35	0.0855	4.8	13.15	0.090
2.5	6.9	12.05	0.0865	6.15	11.8	0.091
3	8.0	10.95	0.0860	7.3	10.65	0.090
3.5	9.0	9.95	0.0854	8.35	9.6	0.090
4	9.8	9.15	0.0835	9.1	8.8	0.089
4.5	10.75	8.2	0.0850	10.15	7.8	0.090
5	11.5	7.45	0.0850	10.95	7.0	0.091
5.5	12.15	6.8	0.0843	11.6	6.35	0.090
6	12.8	6.15	0.0845	12.3	5.65	0.091
7	13.8	5.15	0.0835	13.3	4.65	0.090
8	14.65	4.3	0.0827	14.2	3.75	0.091
9	15.35	3.6	0.0823	14.95	3.0	0.091
10	16.0	2.95	0.0825	15.6	2.35	0.093
11	16.55	2.4	0.0830	16.2	1.75	(0.096)
12	17.0	1.95	0.0838	16.65	1.35	(0.098)
13	17.4	1.55	0.0850	17.05	0.8	—
15	18.6	0.95	(0.0880)	17.7	0.25	—
18	18.45	0.5	(0.0889)	—	—	—
23	18.9	—	—	—		
28	19.0	—	—	—		
36	19.0	—	—	—		

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.:	—	+ 0.00170	0.02150
ber.:	25	+ 0.00152	0.02136

Mittel: 0.090
$k_1 + k_2 = 0.207$
$k_1 = \mathbf{0.199}$
$k_2 = 0.008$
$\bar{k}_2 = 0.78$

Tabelle 110[1]). $\varkappa = 1.75$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$a - \varkappa\bar{x}$	k
1	0.25	—	—	—
2	0.95	1.2	31.75	(0.016)
3	1.45	2.1	30.85	0.0143
4	2.0	3.05	29.9	0.0141
5	2.55	4.05	28.9	0.0142
6	3.2	5.15	27.8	0.0147
7	3.6	5.85	27.1	0.0141
8	4.1	6.55	26.4	0.0137
10	5.15	8.1	24.85	0.0136
12	6.05	10.15	22.8	0.0145
14	6.8	11.45	21.5	0.0143
16	7.6	12.9	20.05	0.0143
18	8.25	14.0	18.95	0.0141
20	8.9	15.15	17.8	0.0141

Mittel: 0.0141
$k_1 + k_2 = 0.0325$
$k_1 = \mathbf{0.0185}$
$k_2 = 0.0140$
$\bar{k}_2 = 0.87$

[1]) Wiederholung von Versuch Tab. 69, in zeitlich unmittelbarem Anschluss an die Versuche Tab. 60 und 65.

Tabelle 111.

t	x	$\varkappa = 2{\cdot}0$			$\varkappa = 1{\cdot}95$		
		$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	1·0	2·0	17·35	0·0947	1·95	17·4	0·0923
2	2·6	5·2	14·15	0·0905	5·05	14·3	0·0878
2·5	3·4	6·8	12·55	0·0940	6·65	12·7	0·0914
3	4·0	8·0	11·35	0·0926	7·80	11·55	0·0897
4	5·2	10·4	8·95	0·0960	10·1	9·25	0·0917
5	6·1	12·2	7·15	0·0962	11·9	7·45	0·0920
6	6·8	13·6	5·75	0·0960	13·25	6·1	0·0910
7	7·4	14·8	4·55	0·0966	14·4	4·95	0·0912
8	7·9	15·8	3·55	0·0980	15·4	3·95	0·0920
9	8·2	16·4	2·95	0·0962	15·95	3·40	0·0887
10	8·55	17·1	2·25	0·0983	16·65	2·7	0·0900
12	9·1	18·2	1·15	0·107	17·75	1·6	0·0942
14	9·4	18·8	0·55	0·115	18·3	1·05	0·0936
17	9·8	19·6	—	—	—	—	—
26	10·1	—	—	—	—	—	—
56	10·1	—	—	—	—	—	—

Mittel: 0·0913
$k_1 + k_2 =$ 0·2100
$k_1 =$ **0·1077**
$k_2 =$ 0·1023
$\bar{k}_2 =$ 0·83

	μ_x	ξ_x	$(J_2)_x$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{10{\cdot}1}{9{\cdot}25} = 1{\cdot}09$	+ 0·00010	0·04890	—
ber.:	1·05	+ 0·00004	0·04896	1·92

Tabelle 112. $\varkappa = 1{\cdot}35$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	2·5	—	—	—
1·5	5·5	4·05	15·0	0·206
2	7·9	7·3	11·75	0·209
2·5	9·7	9·75	9·3	0·207
3	10·9	11·3	7·75	0·195
4	12·8	13·95	5·1	0·191
4·5	13·5	14·9	4·15	0·189
5	14·25	15·9	3·15	0·196
6	14·9	16·75	2·3	0·183
7	15·6	17·7	1·35	0·192
8	16·2	18·5	0·55	(0·220)
9	16·6	—		
12	17·1	—		
47	17·1	—		

Mittel: 0·195
$k_1 + k_2 =$ 0·448
$k_1 =$ **0·332**
$k_2 =$ 0·116
$\bar{k}_2 =$ 1·0

	μ_x	ξ_x	J_{2x}	$\varkappa$
gef.:	$\frac{17{\cdot}1 + 1{\cdot}65}{5{\cdot}95} = 3{\cdot}15$	(+ 0·0022)	0·259	—
ber.	2·86	+ 0·00103	0·260	1·32

Tab. 84, die hier nur im Anfangsverlaufe wiedergegeben ist, bezieht sich auf sehr geringe, in bezug auf H_2O_2 also nicht mehr im Überschuss vorhandene KJ-Gehalte; die Versuche sind infolgedessen

Tabelle 113.

t	x	$\varkappa = 5{\cdot}3$ [1]		
		$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
0·5	0·3	—	—	—
1	0·9	4·8	31·9	0·101
1·5	1·65	8·75	27·95	0·100
2	2·5	13·2	23·5	0·121
2·5	3·2	16·95	19·75	0·128
3	3·9	20·7	16·0	0·139
3·5 [2]	—	—	—	—
4	4·8	25·4	11·3	0·142
5	5·45	28·9	7·8	0·146
6	6·0	31·8	4·9	0·150
7	6·3	33·4	3·3	0·158
9	6·75	—	—	—
11	6·9	—	—	—
18	6·9	—	—	—
31	6·9	—	—	—
				Mittel: 0·101

$$k_1 + k_2 = 0{\cdot}233$$

$$k_1 = 0{\cdot}044 \quad \left(k_1 \text{ (graphisch ermittelt)} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{[H_2O_2]_{\text{Null}}} = \frac{1{\cdot}5}{36{\cdot}7} = 0{\cdot}041\right)$$

$$k_2 = 0{\cdot}189$$

$$\bar{k}_2 = 0{\cdot}81$$

$$k_1\,^{3)} = k_2\text{ber.}\,\frac{(H_2O_2)_{0\infty}}{(H_2O_2)_{J\infty}} = k_2\text{ber.}\,\frac{6{\cdot}9}{36{\cdot}7 - 6{\cdot}9} = 0{\cdot}23\,k_2\text{ber.}$$

$$k_2\text{ber.} = 0{\cdot}183$$

$$k_1 = 0{\cdot}042 = \text{(rund) } \mathbf{0{\cdot}04}.$$

[1] $5{\cdot}3 = \frac{36{\cdot}7}{6{\cdot}9}$.

[2] Zur Aufrechthaltung der $H^{\cdot}$-(CH_3COOH-)-Konzentration behufs Vermeidung von (positiver) Autokatalyse (vgl. S. 161) wurde zum Zeitpunkt $t = 3{\cdot}5'$ CH_3COOH in ähnlicher Weise, wie beim Zusatz von H_2O_2, durch Einwurf eines hiermit gefüllten und zugeschmolzenen Glaseimerchens zugefügt, und zwar in einem Ausmass von 0·00158 norm., bezogen auf das Reaktionsvolumen. Da zur genannten Zeit, wie sich leicht aus dem Zusammenhalt zwischen Momentan- (4·4 ccm) und End- (6·9 ccm) Gasvolumen ergibt, die CH_3COOH-Konzentration annähernd auf 0·0087 norm. gesunken war, so ergänzt in der Tat der erfolgte Zusatz den CH_3COOH- und damit den $H^{\cdot}$-Gehalt rund auf seinen Anfangswert.

[3] Zuverlässigste Berechnung von k_1.

vorerst auch nicht in der bisher geübten Weise berechenbar[1]); zur vergleichsweisen Bewertung der Geschwindigkeiten, wobei Sorge getragen wurde, in allen Details (Rührgeschwindigkeit usw.) möglichst übereinstimmende Verhältnisse zu schaffen, kann jedoch immerhin die bisherige Berechnungsart mit Vorteil verwendet werden, da sie zumindest der Veränderung von H_2O_2 Rechnung trägt, wenn auch die „Konstanz“ hier naturgemäss nur durch zufällige Umstände bedingt ist.

Tabelle 114.

t	x
0·5	0·3
1	0·55
1·5 [2])	—
2	1·2
2·5	1·45
3	1·7
4	2·3
5	2·7
6	3·0
8	3·4
10	3·55
15	3·55
27	3·45

$$k_1 = \frac{0·6}{66·7} = 0·009$$

$$k_1\,^{3)} = k_2\,\text{ber.}\,\frac{(H_2O_2)_{0\,\infty}}{(H_2O_2)_{J_\infty}} = k_2\,\text{ber.}\,\frac{3·5}{66·7 - 3·5} = 0·055\,k_2\,\text{ber.}$$

$$k_2\,\text{ber.} = 0·183$$

$$k_1 = 0·0101 \doteq (\text{rund})\ \mathbf{0·010}$$

[2]) Vgl. Anm. 2) zur Tab. 113: entsprechender CH_3COOH-Zusatz zur Ergänzung des auf etwa 0·0187 norm. herabgesunkenen CH_3COOH-Niveaus auf seinen Anfangsstand (0·02 norm.).

[3]) Zuverlässigste Berechnung von k_1.

Übersicht-Tabelle 115 zeigt ein eigenartiges Bild des Zusammenhanges zwischen $H^{\cdot}$-Ionengehalt und Reaktionsgeschwindigkeit. Die als Ausdruck dieses Zusammenhanges vorhin ermittelte Potenz $q = -1·50$ gilt demnach nur für ein beschränktes, wenn auch ziemlich ausgedehntes Jodionenintervall, während bis dahin die Potenz von $-1·0$ angefangen mit steigendem $[J']$ langsam gegen $-1·50$ absinkt, um dann weiterhin, nach Passierung dieses Intervalls, auf nahe oder exakt

[1]) Vgl. hierüber Tab. 127—130. Die $[J']$-Veränderung durch Zusatz von Kationen auszuschalten, die den Jodionengehalt durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge auf niedrigem und konstantem Niveau erhalten sollten, führt nicht zum Ziele, hauptsächlich infolge von Jodatbildung, die durch diese Massnahme bekanntlich gefördert wird, wobei die zu untersuchende Reaktion allzusehr zurücktritt.

— 2·0 abzufallen[1]). Diesen ganzen Verlauf unter Umfassung auch konzentrierter KJ-Lösungen (vgl. hierzu Fig. 18) in eine einheitliche, einfache Beziehung zusammenzufassen, stösst auf Schwierigkeiten; wohl aber legt schon die zeichnerische Darstellung (Fig. 19) in der Art, wie die Potenz $-q = 1{\cdot}50$ erreicht und (zunächst) nicht überschritten

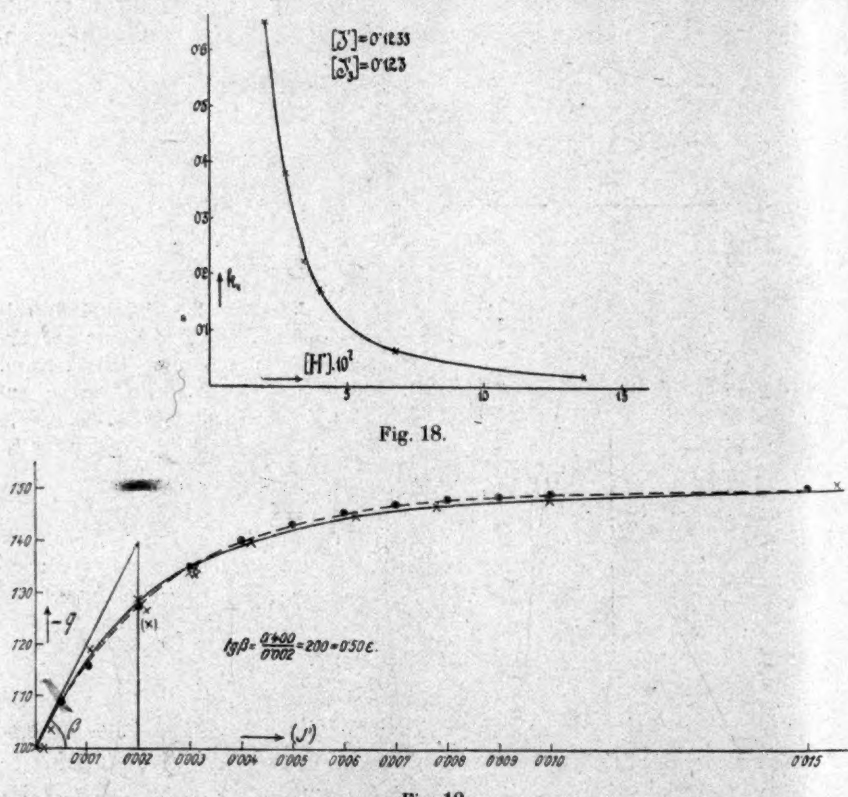


Fig. 18.

Fig. 19.

wird, den Versuch nahe, in dem gesamten, für die kinetische Greifbarkeit der $H_2O - J_2$-Reaktion weitaus wesentlichsten[2]) J'-Ionenbereich

---

[1]) Ob dieser Abfall in der Tat so steil erfolgt, wie es nach Tab. 115 den Anschein hat, möchte ich dahingestellt sein lassen; jedenfalls aber ist bei $[J'] = 0{\cdot}03$ norm. die Potenz $-1{\cdot}50$ in weitem $H^{\cdot}$-Ionenintervalle noch nicht merklich überschritten (vgl. Tabelle 83).

[2]) Mit steigendem $[J']$ überwuchert alsbald die $H_2O_2 - J'$-Reaktion derart, dass daneben die $H_2O_2 - J_2$-Reaktion stöchiometrisch oder zumindest zeitlich nicht mehr fassbar wird.

von Null bis etwa 0·1 norm. den Gang von q durch eine e-Funktion darzustellen. In der Tat gelingt es, den innerhalb dieses Gebietes von 0 bis 0·50 ansteigenden Überschuss von $-q$ über 1·0 mit $[J']$ in die Beziehung

$$-q - 1 = 0{\cdot}50\,(1 - e^{-\varepsilon[J']})\quad (0 < [J'] < 0{\cdot}1)$$

zu bringen, wobei sich ε an der Hand der graphischen Darstellung aus

$$\left(\frac{d(-q)}{d[J']}\right)_{[J']=0} = 0{\cdot}50\,\varepsilon = \mathrm{tg}\,\beta$$

zu etwa 400, gemäss der Ausrechnung Tab. 116 zu 396, bei möglichster Ausgleichung unvermeidlicher Unebenheiten zu

$$\varepsilon = 402{\cdot}5$$

ergibt. Es ist sohin

$$q = -1{\cdot}50 + 0{\cdot}50\,e^{-402{\cdot}5[J']} = -1{\cdot}50 + 0{\cdot}50\cdot 10^{-175[J']},$$

ein Zusammenhang, der, wie Tab. 115 ($q_{\text{ber.}}$) und Fig. 19 (Punkte; gestrichelte Kurve) zeigt, die gefundenen Werte (Kreuze; ausgezogene Kurve) befriedigend darzustellen erlaubt, so dass bei ausschliesslicher Variation der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration für jeweils unveränderten Gehalt $[J']$

$$k_1 \cdot [H^{\cdot}]^{1{\cdot}50 - 0{\cdot}50\,e^{-402{\cdot}5[J']}} = \text{konst.};$$

in Tab. 115, vorletzte Spalte, ist dieses Produkt gebildet, wobei $[H^{\cdot}]$ innerhalb weiter Grenzen (bis zu einem Verhältnisse 1 : 70), das $[J']$-Niveau etwa im Verhältnisse 1 : 100 variiert wurde; die Konstanz ist eine durchaus entsprechende.

Bei dieser Formulierung des $H^{\cdot}$-Ioneneinflusses war nun schliesslich für die

X. Formulierung des Jodioneneinflusses

ein gebundener Weg vorgezeichnet: Es war zunächst an der Hand der Tab. 115

a) für J'-Konzentrationen > etwa 0·001 norm.

zu untersuchen, in welcher Abhängigkeit von der J'-Konzentration die daselbst errechneten mittleren „konst“-Werte stehen, letztere naturgemäss bezogen auf gleichen J_3'-Gehalt $\left[[J_3'] = 1\right]$. Diese Abhängigkeit veranschaulicht — zur Erzielung „dichterer“ Punkte durch eine Reihe weiterer Versuche[1]) (Tab. 117—124) ergänzt — Tab. 125 durch die Potenz p:

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

Tabelle 115.

Tabelle Nr.	$[J'_3]_{Mittel}$	$[J']_{Mittel}$	$[H^{\cdot}]\cdot 10^7$	k_1	$-q$	$-q_{Mittel}$	$-q_{ber.} = 1{\cdot}50 - 0{\cdot}50\,e^{-402{\cdot}5\,[J']_M}$	$k_1\,[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}\cdot 10^{10}$	$(k_1\,[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}\cdot 10^{10})_M$
Fig. 20	—	—	27·1 108·4 433·6	16 [1] 4 [1] 1 [1]	1·0 1·0	1·0	1·00		
84 I, II	0·000102	0·000144	27·1 81·3	0·22 [2] 0·07 [2]	1·0		1·028		
84 III, IV	0·000205	0·000284	27·1 81·3	0·153 [2] 0·050 [2]	1·0		1·054		
85* 86* 87* 88*	0·000836	0·001115	6·77 13·55 27·11 81·3	0·795 0·35 0·163 0·0426	1·178 1·175 1·22	1·19	1·181	425 409 423 415	418*
22 28 44 48	0·00130	0·00198	4·06 8·13 40·6 81·3	0·55 0·244 0·034 0·0120 [3]	1·28 1·30 (1·50) [4]	1·29	1·275	38·5 41·2 40·4 39·4	39·9
89* 90* 91*	0·00166	0·00218	6·77 13·55 81·3	0·525 0·213 0·0222	1·27 1·265	1·27	1·293	57·0 55·1 57·2	56·5*
92 32	0·00160	0·00222	4·06 13·55	0·61 0·137	1·24		1·296	31·8 34·0	32·9
23 29 36 45 49	0·00130	0·00302	4·06 8·13 16·3 40·6 81·3	0·300 0·136 0·053 0·0134 0·0060	1·31 1·36 1·35 (1·16) [4]	1·34	1·353	6·87 7·92 7·83 6·92 7·80	7·5
93 94 95 96 97 33 40 98 99 100 101	0·00160	0·00313	2·7 3·38 4·06 6·77 10·15 13·55 27·1 54·2 67·7 95·0 190·0	0·648 0·437 0·352 0·170 0·113 0·0745 0·0337 0·0115 0·00775 0·00491 0·00198	1·36 1·34 1·35 1·34 1·38 1·37 (1·46) 1·40 1·31 1·32	1·35	1·360	7·57 7·00 7·10 6·85 7·90 7·96 (9·05) 7·95 7·25 7·05 7·42	7·4
102* 103* 104*	0·00257	0·00316	13·55 40·6 81·3	0·177 0·043 0·0168	1·32 1·36	1·34	1·360	19·8 19·8 19·9	19·5*

[1]) Verhältniszahlen (vgl. S. 130 u. Fig. 20). [2]) Verhältniszahlen; vgl. insbesondere auch die zumal paarweise scharf hervortretende Konstanz von $k_{(2)}$ in Tab. 135, die die Übereinstimmung zwischen $q_{beob.}$ und $q_{ber.}$ gleichfalls zum Ausdruck bringt.

[3]) Umgerechnet auf die nebenstehende $[J'_3]$-Konzentration. [4]) Infolge des engeren $[H^{\cdot}]$-Intervalles von minderem Gewicht und daher in die Mittelbildung nicht einbezogen.

Tabelle 115 (Fortsetzung).

Tabelle Nr.	$[J_3']_{Mittel}$	$[J']_{Mittel}$	$[H^{\cdot}] \cdot 10^7$	k_1	$-q$	$-q_{Mittel}$	$-q_{ber.} = 1{\cdot}50 - 0{\cdot}50\,e^{-402{\cdot}5[J']_M}$	$k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}} \cdot 10^{10}$	$(k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}} \cdot 10^{10})_M$
105*	0·00337	0·00420	3·38	0·80	1·405			6·27	
62			13·55	0·114			1·408	6·10	6·2
54	0·00498	0·00631	3·38	0·74	1·455			2·62	
24			4·06	0·486 [1]	(1·40)			(2·23)	
30			8·13	0·207 [1]	1·456			2·69	
63			13·55	0·098 [1]	1·453			2·63	
37			16·25	0·073 [1]	1·435			2·54	
46			40·6	0·0192 [1]	1·41			2·56	
10, 11			81·3	0·00725 [1][2]		1·442 [3]	1·461	2·71 2·67	2·63
106*	0·00158	0·00782	2·03	0·295	1·46			0·372	
107			4·06	(0·10)	1·43			(0·345)	
108			8·13	0·037	1·42			0·369	
38			16·7	0·015	1·58			0·429	
41			27·1	0·0067		1·47 [4]	1·478	0·404	0·394
55	0·00845	0·0100	3·38	0·62 [1]	1·52			1·38	
25			4·06	0·44 [1]	1·49			1·29	
109			6·77	0·205 [1]	1·49			1·29	
31			8·13	0·155 [1]	1·49			1·30	
39			16·25	0·052 [1]	1·42			1·21	
68			27·1	0·0255 [1]	1·46			1·26	
47			40·6	0·0141 [1]		1·48	1·491	1·29	1·29
60	0·0133	0·0157	6·77	0·153	1·51			0·85	
34			13·55	0·054 [1]	1·52			0·86	
110			27·1	0·0189 [1]		1·51	1·50	0·84	0·85
83	0·0209	0·0298				1·50			0·435
61	0·0398	0·0466	6·77	0·096	1·56			0·534	
66			13·55	0·0325			1·50	0·511	0·52
27	0·0210	0·0597	4·05	0·0750	1·43			0·201	
14			6·77	0·0360			1·50	0·194	0·198
56	0·0793	0·0890	3·38	0·240	1·48			0·472	
71			27·1	0·011			1·50	0·49	0·48
111	0·123	0·1235	2·03	0·65 [1]	1·86				
112			2·71	0·38 [1]	1·83				
57			3·38	0·245 [5]	1·81				
16			4·07	0·172 [1]	1·79				
20			6·77	0·066	1·73				
67			13·55	0·020		1·80			
113	0·401	0·233	6·77	0·04	2·0				
114			13·55	0·01					

[1] Umgerechnet auf die nebenstehende $[J_3']$-Konzentration.
[2] Mittel aus Versuchen Tab. 10 und 11.
[3] Im Falle der Minderbewertung des letztangeführten Potenzwertes : 1·450.
[4] Mittelbildung ein wenig willkürlich; vgl. Tab. 125, Anm. 4.
[5] Ausgeglichen nach Fig. 18.

Tabelle 116.

$[J']$ [1]	q [1]	$-\lg(2q+3\cdot0)$	$\frac{\varepsilon}{2\cdot3} = -\frac{\lg(2q+3\cdot0)}{[J']}$
0·001115	— 1·19	0·2076	186
0·00208	— 1·28	0·3565	174
0·00310	— 1·35	0·5229	168
0·00420	— 1·405	0·7125	172
0·00625	— 1·45	1·0000	160
0·00782	— 1·47	1·2218	(156)
			Mittel: 172
			$\varepsilon = 396$

Tabelle 117* [2]). $\varkappa = 1\cdot05$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1·5	0·45	—	—	—
2	0·85	0·4	13·0	0·0263
2·5	1·3	0·9	12·5	(0·030)
3	1·6	1·2	12·2	0·0272
4	2·25	1·9	11·5	0·0265
5	2·95	2·6	10·8	0·0267
6	3·55	3·25	10·15	0·0268
7	4·15	3·9	9·5	0·0272
9	5·05	4·85	8·55	0·0260
10	5·65	5·45	7·95	0·0267
12	6·45	6·3	7·1	0·0262
14	7·15	7·05	6·35	0·0259
16	7·85	7·8	5·6	0·0261
18	8·4	8·35	5·05	0·0256
20	8·95	8·9	4·5	0·0256
22	9·45	9·45	3·95	0·0259
25	10·2	10·25	3·15	0·0267
28	10·65	10·7	2·7	0·0263
33	11·35	11·45	1·95	0·0266
38	11·85	12·0	1·4	0·0269
44	12·45	12·6	0·8	(0·0288)
50	12·9	13·1	0·3	—
55	13·05	—	—	—
60	13·15	—	—	—
				Mittel: 0·0264
				$k_1 + k_2 = 0\cdot0607$
				$k_1 = \mathbf{0\cdot0580}$
				$k_2 = 0\cdot0027$
				$\bar{k}_2 = 0\cdot64$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.:	—	0·01007	(+ 0·00075)
ber.:	21·5	0·01042	+ 0·00114

[1]) Mittlere Werte. [2]) Vgl. S. 111.

Tabelle 118.

$\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
0·5	0·3	—	—	—
0·75	0·8	5·85		(0·142)
1	1·1	5·55	(0·117)	0·117
1·5	1·9	4·75	0·135	0·126
2	2·55	4·1	0·128	0·126
2·5	3·15	3·5	0·137	0·129
3	3·6	3·05		0·127
3·5	4·4	2·55	0·137	0·132
4	4·45	2·2	0·128	0·131
5	5·1	1·55	(0·152)	0·136
6	5·6	1·05	(0·169)	(0·142)
7	6·0	0·65	—	—
8	6·35	0·3	—	—

Mittel: 0·133
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}306}$
k_2 ber. = 0·00044
$\varkappa$ ber. = 1·00

	μ_∞	$J_{2\infty}$
gef.:	—	0·00368
ber.:	700	0·00358

Tabelle 119.

$\varkappa \doteq 1{\cdot}0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k_p	k
1	2·25	—	—	—
1·5	3·7	7·7	(0·150)	0·150
2	5·0	6·4	0·161	0·155
2·5	6·1	5·3	0·164	0·158
3	7·0	4·4	0·162	0·159
3·5	7·85	3·55	0·186	0·164
4	8·45	2·95	0·161	0·164
4·5	9·1	2·3	—	—
5	9·55	1·85	—	—
6	10·1	1·3	—	—
7	10·65	0·75	—	—

Mittel: 0·164
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}38}$
k_2 ber. = 0·0022
$\varkappa$ ber. = 1·006

Tabelle 120. $\varkappa \doteq 1 \cdot 0$.

t	x	$a - x$	k_p	k
0·5	1·25	8·05	(0·125)	(0·125)
1	2·4	6·9	(0·134)	0·130
1·75	3·9	5·4	0·142	0·135
2·5	5·05	4·25	0·139	0·136
3	5·6	3·7	0·144	0·133
3·5	6·25	3·05	0·144	0·138
4	6·7	2·6	0·139	0·138
4·5	7·1	2·2	0·145	0·139
5·5	7·8	1·5	(0·166)	(0·144)
7·5	8·6	0·7	—	(0·150)
10	9·0	0·3	—	—
12	9·35	—	—	—
18	9·3	—	—	—
25	9·3	—	—	—
			Mittel: 0·142	0·136
			$k_1 =$ **0·327**	
			k_2 ber. $= 0·0039$	
			$\varkappa$ ber. $= 1·012$	

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.:	—	+ 0·000805	0·01130
ber.:	84	+ 0·000785	0·01132

Tabelle 121. $\varkappa \doteq 1 \cdot 0$.

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	0·7	—	—	—
1	2·1	10·75	(0·106)	(0·106)
1·5	3·4	9·45	0·112	0·109
2	4·55	8·3	0·113	0·110
2·5	5·6	7·25	0·117	0·112
3	6·6	6·25	0·129	0·115
3·5	7·35	5·5	0·111	0·115
4	8·1	4·75	0·127	0·116
4·5	8·75	4·1	0·128	0·118
5	9·3	3·55	0·125	0·118
6	10·3	2·55	—	(0·123)
7	11·1	1·75	—	—
8	11·75	1·1	—	—
			Mittel: 0·120	0·114
			$k_1 =$ **0·265**	
			k_2 ber. $= 0·0053$	
			$\varkappa$ ber. $= 1·02$	

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.:	—	+ 0·00118	0·01543
ber.:	50	+ 0·00107	0·01533

Tabelle 122.

t	x	$\varkappa = 1.35$			$\varkappa = 1.40$
		$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k	k
1	0.5	—	—	—	—
2	1.3	1.1	35.95	0.0131	0.0131
3	2.2	2.3	34.75	0.0139	0.0145
5	3.75	4.4	32.65	0.0137	0.0142
6	4.4	5.25	31.8	0.0133	—
7	5.25	6.4	30.65	0.0137	0.0143
9	6.55	8.2	28.85	0.0136	0.0141
11	7.7	9.75	27.3	0.0133	0.0138
13	9.0	11.4	25.65	0.0133	0.0140
15	10.1	12.95	24.1	0.0133	0.0140
17	11.15	14.4	22.65	0.0133	0.0140
19	12.2	15.8	21.25	0.0134	0.0141
21	13.05	17.0	20.05	0.0133	—
23	13.95	18.15	18.9	0.0133	—
25	14.8	19.3	17.75	0.0133	—
28	15.9	20.8	16.25	0.0133	0.0140
30	16.45	21.55	15.5	0.0131	—
33	17.5	23.0	14.05	0.0132	—
35	18.15	23.85	13.2	0.0132	0.0140
40	18.9	24.9	12.15	0.0131	—
42	19.6	25.8	11.25	0.0129	—
45	20.65	27.2	9.85	0.0131	0.0141
50	21.65	28.6	8.45	0.0131	—
55	22.6	29.85	7.2	0.0132	—
61	23.55	31.1	5.95	0.0132	0.0146
71	24.85	32.9	4.15	0.0136	0.0157
77	25.45	33.75	3.3	0.0138	0.0164
				Mittel: 0.0133	0.0141
				$k_1 + k_2 = 0.0306$	0.0324
				$k_1 =$ **0.0227**	0.0231
				$k_2 = 0.0079$	0.0093
				$\bar{k}_2 = 0.76$	0.89

	$[H_2O_2]_{77'}$	$\mu_{77'}$	$\varkappa$
gef.	3.2 ccm	$\frac{25.45}{37.05 - 25.45 - 3.2} = 3.03$	—
ber.	—	2.88	1.36

$$p = \frac{\Delta \log \frac{k_1 [H^{\cdot}]^{-q_{\text{ber.}}}}{[J_{\cdot}']}}{\Delta \log [J']};$$

hierbei wurden für die Δ-Bildung, wie in Tab. 125 ersichtlich gemacht, einzelne, infolge allzunaher Distanz zur Berechnung von p kaum geeignete Werte übersprungen, nicht aber für die Produktenbildung, bei der — zur Vermeidung von Willkür — sämtliche Zahlen gleicherweise Berücksichtigung fanden.

Unter Zugrundelegung der erörterten e-Funktion für q und im Bereiche ihrer Gültigkeit nimmt die Potenz p, mit welcher $[J']$ — abgesehen von dem in der q-Beziehung enthaltenen Zusammenhang

Tabelle 123.

$\varkappa = 1{\cdot}75.$

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	0·4	—	—	—
2	0·9	0·9	33·6	(0·0115)
3	1·5	1·95	32·55	0·0126
4	2·25	3·25	31·25	(0·0148)
5	2·65	3·95	30·55	(0·0132)
7	3·6	5·6	28·9	0·0128
9	4·5	7·2	27·3	0·0127
11	5·25	8·5	26·0	0·0123
13	6·05	9·9	24·6	0·0122
15	6·9	11·4	23·1	0·0124
21	9·1	15·2	19·3	0·0126
23	9·6	16·1	18·4	0·0124
25	10·2	17·15	17·35	0·0124
27	10·75	18·1	16·4	0·0124
30	11·5	19·4	15·1	0·0124
33	12·2	20·6	13·9	0·0123
36	12·85	21·8	12·7	0·0124
40	13·7	23·4	11·2	0·0125
45	14·6	24·9	9·6	0·0126
50	15·4	26·3	8·2	0·0127
55	16·05	27·4	7·1	0·0127
61	16·6	28·4	6·1	0·0125
66	17·15	29·3	5·2	0·0126
72	17·6	30·1	4·4	0·0126
77	18·0	30·8	3·7	0·0127
86	18·75	32·1	2·4	(0·0135)
93	19·05	32·7	1·8	(0·0139)
100	19·35	33·2	1·3	(0·0144)
			Mittel:	0·0125
			$k_1 + k_2 =$	0·0288
			$k_1 =$	**0·0165**
			$k_2 =$	0·0123
			$\bar{k}_2 =$	1·1

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.	$\frac{19{\cdot}35}{15{\cdot}85} = 1{\cdot}22$	—	—
ber.	1·34	$+\,0{\cdot}00045$	1·82

zwischen $[J']$ und Geschwindigkeit, also extrapoliert auf die weit ausserhalb der Messungsmöglichkeit liegende Konzentration $[H^{\cdot}] = 1$ — in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, von etwa -4 bis (rund)

— 1 zu, und zwar derart, dass die Wiedergabe dieses Verlaufes durch eine einheitliche Relation kaum wohl möglich erscheint. Man ist vielmehr, sofern man an der $[H^{\cdot}]$-Beziehung festhält, gezwungen, den Jodionenbereich behufs Zuordnung der bezüglichen Potenzen in Teilgebiete zu zerlegen, die zwar nicht scharf abzustecken sind, doch,

Tabelle 124.

$\varkappa = 3{\cdot}0.$

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·25	—	—	—
2	0·7	1·35	59·1	0·0097
3	1·15	2·7	57·75	0·0099
5	2·05	5·4	55·05	0·0101
7	2·95	7·1	53·35	(0·0090)
9	3·65	10·2	50·25	0·0100
11	4·4	12·45	48·0	0·0100
14	5·35	15·3	45·15	0·0097
17	6·3	18·15	42·3	0·0097
20	7·25	21·0	39·45	0·0097
23	8·05	23·4	37·05	0·0096
26	8·75	25·5	34·95	0·0095
30	9·7	28·35	32·1	0·0094
35	10·9	31·95	28·5	0·0096
41	12·1	35·55	24·9	0·0096
45	12·75	37·5	22·95	0·0095
50	13·6	40·05	20·45	0·0097
55	14·3	42·15	18·3	0·0096
60	14·85	43·8	16·65	0·0095
60	15·45	45·6	14·85	0·0094
70	15·9	46·95	13·5	0·0094
77	16·7	49·35	11·1	0·0097
83	17·2	50·85	9·6	0·0097
90	17·9	52·95	7·5	0·0097
100	18·45	54·6	5·85	0·0101
110	18·95	56·1	4·55	(0·0103)
			Mittel:	0·0096
			$k_1 + k_2 =$	0·0221
			$k_1 =$	**0·0074**
			$k_2 =$	0·0147
			$\bar{k}_2 =$	0·73

wie die getroffene Einteilung der Tab. 125 veranschaulicht, immerhin so abgegrenzt werden können, dass innerhalb dieser Grenzen die Potenzen p nahe bei ganzzahligen Werten, das ist bei — 4·0 bzw. — 3·0, — 2·0 und — 1·0 zu liegen kommen. Der Übergang zwischen den einzelnen Bereichen ist ein ziemlich unvermittelter. Fast noch deutlicher aber als an den gegenüber Versuchsungenauigkeiten natur-

Tabelle 125.

Tabelle Nr.	$[J']$ [1]		$-q_{ber.}$	$\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}}{[J'_3]} \cdot 10^8$	$-p$	p_{Mittel}	$\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}}{[J'_3]} \cdot [J']^4 \cdot 10^{17}$		$\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}}{[J'_3]} \cdot [J']^3 \cdot 10^{15}$		$\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}}{[J'_3]} \cdot [J']^2 \cdot 10^{13}$		$\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q_{ber.}}}{[J'_3]} \cdot [J'] \cdot 10^{11}$	
							Einzel-werte	Mittel-wert	Einzel-werte	Mittel-wert	Einzel-werte	Mittel-wert	Einzel-werte	Mittel-wert
115	—	0·001115	1·181	5000* [2]	4·00		7·6*		68		620		5500	
115	—	0·00218	1·293	341*	4·05		7·7*		35		163		740	
115	—	0·00316	1·360	76*	3·93		7·6*		24		76		240	
117	—	0·00420	1·408	24·8*		— 4·00	7·7*	7·7* [2]	18	—	48	—	104	—
118	—	0·000565	1·102	54800	4·12		(5·6) [3]		99		1760		31200	
115	—	0·00198	1·275	307			4·8		24		121		610	
115	0·00222	—	1·296		4·33		5·0		22		101		456	
119	—	0·00278	1·337	70·5	3·97		4·2		15		54		196	
115	—	0·00302	1·353	57·8	4·14		4·8		16		53		175	
115	—	0·00313	1·360	46·2		— 4·14	4·4	4·6	14·2	—	45	—	145	—
115	—	0·00420	1·408	18·4	3·16		5·7		13·7		32		77	
120	0·00492	—	1·431		3·14		6·3		13·0		26		53	
58	—	0·00520	1·438	9·4	2·96		6·9		13·2		25		49	
115	—	0·00631	1·461	5·3			8·4		13·3		21		33	
121	0·00673	—	1·467		3·08		9·3		13·8		20		30	
115	—	0·0080 [4]	1·480	2·55 [4]		— 3·08	10·4	—	13·1	13·3	16·3	—	20	—
					2·28									
115	—	0·0100	1·491	1·53			15		15·3		15·3		15	
68, 122	0·0104	—	1·492		1·93		16		15·3		14·7		14	
123	0·0112	—	1·494				17		15·3		13·7		12	
115	—	0·0157	1·50	0·64	1·97		39		25		15·7		10	
124	—	0·0202	1·50	0·39		— 1·95	65	—	32	—	15·9	15·1	7·9	—
					1·61									
115	—	0·0298	1·50	0·208	1·03		165		55		18·5		6·2	
115	—	0·0466	1·50	0·131	1·30		620		132		28		6·1	
115	—	0·0597	1·50	0·095	1·11		1200		200		34		5·6	
56	—	0·0905	1·50	0·060		— 1·15	4000	—	440	—	49	—	5·4	5·8

[1] Bzw. $[J']_{Mittel}$. [2] Siehe S. 111. [3] Vgl. S. 135, Anm. 1. [4] Das aus Tab. 115 für $[J'] = 0·00782$ folgende Mittel $\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q}}{[J'_3]} = 2·49 \cdot 10^{-8}$ ist zweifellos etwas zu niedrig, wie insbesondere auch der Zusammenhalt mit Tab. 64 zeigt, die für eine etwas grössere J'-Konzentration ($[J'] = 0·00830$) dieses Produkt zu $2·60 \cdot 10^{-8}$, also etwas höher ergibt. Die Vereinigung beider Zahlen lässt $\frac{k_1[H^{\cdot}]^{-q}}{[J'_3]} = 2·55 \cdot 10^{-8}$ für $[J'] = 0·0080$ als zuverlässig erscheinen, welcher Wert daher auch in obige Zusammenstellung aufgenommen ist.

gemäss besonders empfindlichen Potenzen p, kommt die genannte Gesetzmässigkeit in den Produkten $\frac{k_1 [H^{\cdot}]^{-q}}{[J_3']} \cdot [J']^{-p}$ zum Ausdruck, deren jeweiliger Gültigkeitsbezirk sich durch Konstanz innerhalb des betreffenden $[J']$-Bereiches kenntlich macht. Demgemäss kleidet sich die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 von der J'-Konzentration in die Beziehung

$$\frac{k_1}{[J_3']} = \bar{k}_1 [H^{\cdot}]^q [J']^p = \frac{\bar{k}_{1_{\mathrm{I;\,II;\,III;\,IV}}}}{[H^{\cdot}]^{1\cdot50 - 0\cdot50\,\varepsilon^{-402\cdot5[J']}} \cdot [J']^{4;\,3;\,2;\,1}},$$

wobei der Umfang der Bereiche I—IV, sowie der Zahlenwert der zugeordneten Konstanten $\bar{k}_1$ aus der kleinen Tab. 126 ersichtlich ist.

Tabelle 126 [1]).

$(CH_3COONa) = 0\cdot4$ norm.

Bereich	$[J']$ von	$[J']$ bis	p	$\bar{k}_1$
	rund			
I	0·001	0·004	— 4·0	$4\cdot6\,(7\cdot7$*[2]$)\cdot 10^{-17}$
II	0·004	0·008	— 3·0	$13\cdot3 \cdot 10^{-15}$
III	0·009	0·02	— 2·0	$15\cdot1 \cdot 10^{-13}$
IV	0·03	0·1	— 1·0	$5\cdot8 \cdot 10^{-11}$

Wie man sich leicht überzeugen kann, führt diese Beziehung in ihrer Gesamtheit zu dem Ergebnisse, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in weitem und für die Reaktionsverfolgung besonders massgeblichem $H^{\cdot}$-Ionenintervall mit wachsendem $[J']$ schneller als nach der ersten und langsamer als nach der zweiten Potenz abnimmt (vgl. π in Tab. 51 und 72), innerhalb dieses Bereiches aber scheinbar unvermittelten Schwankungen unterworfen ist. Auch dass, zumal für kleine J'-Konzentrationen, π mit wachsendem $[H^{\cdot}]$ und gleichbleibendem $[J']$ absolut genommen ansteigt, findet in obiger Formel naturgemäss seinen Ausdruck.

[1]) Gegenüber den Angaben der vorläufigen Mitteilung (Akad. Anzeiger 1916, Nr. 20, Sitzungsber. math. nat. Kl., Akad. d. Wiss. in Wien vom 19. X. 1916) weist obige Tabelle in den Bereichsgrenzen und in den Konstantenwerten einzelne kleine Unterschiede auf, wie sich dieselben nachträglich bei kritischer Durchrechnung des gesamten Versuchsmaterials und in teilweiser Ergänzung desselben herausgestellt haben.

[2]) Siehe S. 111.

Für an Jod gesättigte Lösungen wird

$$k_1 = \frac{\gamma \left(\frac{1+\gamma}{\alpha}\right)^{3;2;1;0} \bar{k}_{1_{\mathrm{I\ II;III;IV}}}}{[H^\cdot]^{1\cdot 50 - 0\cdot 50\, e^{-\frac{402\cdot 5}{1+\gamma}\alpha (KJ)}} \cdot (KJ)^{3;2;1;0}},$$

wenn $\gamma = \frac{[J_2]}{K_J}$ [1] und (KJ) die zugesetzte Menge Jodid (in Molen pro Liter), α dessen Dissoziationsgrad bedeutet; es erniedrigt sich die Potenz p (absolut genommen) um eine Einheit, während der sonstige Charakter der Beziehung erhalten bleibt (vgl. Tab. 72). Die in den Tab. 115 u. 125 durchgeführte Einordnung der „gesättigten" Versuche in die übrigen Ergebnisse beweist, dass diese sich durch letztere Formel in der Tat befriedigend wiedergeben lassen. Für $p = -1$ (Bereich IV) wird im Falle der Sättigung die Geschwindigkeit vom Jodidgehalt nahezu unabhängig (vgl. S. 86).

Die Formulierung des Jodioneneinflusses

b) für J'-Konzentrationen < etwa 0·001 norm.

bedurfte insofern einer gesonderten Überlegung, als hier die bisher hinreichend gewährleistete Konzentrationskonstanz während des Reaktionsverlaufes aus naheliegenden Gründen nicht mehr zu erreichen ist. Es musste daher in diesem Intervalle, um einen Einblick in die Reaktionsordnung zu gewinnen, unter Variation der Anfangsbedingungen das Kriterium der Konstantenberechnung nach den bezüglichen Ausdrücken für die Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden. Zu diesen gelangt man für an Jod gesättigte Lösungen, woselbst die Einführung des Trijodionengleichgewichtes besonders einfach ist, durch Integration der Differentialgleichung[2]:

$$\frac{dx}{dt} = k^{3)} \gamma [(1+\gamma) r]^{-p-1} \frac{a - x}{[H^\cdot]^{1\cdot 50 - 0\cdot 50\, e^{-\lambda(c+x)}} \cdot (c+x)^{-p-1}},$$

wenn r der Umrechnungsfaktor ist von Mol/$_l$ auf ccm Gas pro Reaktionsvolumen und $\lambda = \frac{402\cdot 5}{(1+\gamma) r}$; der Dissoziationsgrad α ist gleich 1

[1] Für kleine KJ-Gehalte und unter Zugrundelegung der durchschnittlich gefundenen Jodlöslichkeit (vgl. S. 85, Anm. 1) ist $\gamma \doteq 0\cdot 80$; für konzentriertere Jodidlösungen ist die Abhängigkeit der „Konstante" K_J von (KJ) zu berücksichtigen (vgl. Fig. 6).

[2] Die H_2O_2-J'-Reaktion ist unter den genannten Bedingungen verschwindend.

[3] Unter Hinweglassung der Indizes.

gesetzt; die Variation von $[H^{\cdot}]$ ist nach den Versuchsbedingungen praktisch zu vernachlässigen; p ist im Sinne der früheren Auseinandersetzungen die „Ordnung" der Reaktion in bezug auf J'.

Ist $\lambda(c+x)$ klein gegenüber 1, was bei den nachfolgenden Versuchen der Fall ist[1]), so wird annähernd

$$e^{-\lambda(c+x)} \doteq 1 - \lambda c - \lambda x,$$

so dass

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{a-x}{[H^{\cdot}]^{0.5\lambda x}(c+x)^{-p-1}} = K \frac{a-x}{e^{\varrho x}(c+x)^{-p-1}},$$

wo

$$\varrho = 2.3 \cdot 0.5\lambda \log[H^{\cdot}] \quad \text{und} \quad K = \frac{k\gamma[(1+\gamma)r]^{-p-1}}{[H^{\cdot}]^{1.0+0.5\lambda c}}.$$

Die Integration, im folgenden für $-p = 1, 2, 3$ und 4 durchgeführt, führt zum Integrallogarithmus

$$Ei(z) = \int_{x}^{-z} \frac{e^{-u}}{u}\, du = li e^{z},$$

dessen Zahlenwerte den Funktionentafeln von E. Jahnke und F. Emde[2]) entnommen wurden.

Die Integration zwischen t, x und $t = t_1$, $x = x_1$ ergibt

für $p = -1$:

$$\Big\{e^{\varrho a} \cdot Ei(-\varrho(a-x))\Big\}_{x_1}^{x} = K_{(1)}(t-t_1);$$

für $p = -2$:

$$\left\{-\frac{e^{\varrho x}}{\varrho} - (a+c)e^{\varrho a} \cdot Ei(-\varrho(a-x))\right\}_{x_1}^{x} = K_{(2)}(t-t_1);$$

für $p = -3$:

$$\left\{e^{\varrho x}\left(A - \frac{x}{\varrho}\right) - (a+c)^2 \cdot e^{\varrho a} \cdot Ei(-\varrho(a-x))\right\}_{x_1}^{x} = K_{(3)}(t-t_1),$$

wo

$$A = \frac{1}{\varrho^2} - \frac{2c+a}{\varrho};$$

für $p = -4$:

$$e^{\varrho x}\left[B - C(a-x) - \frac{(a-x)^2}{\varrho}\right] - (a+c)^3 \cdot e^{\varrho a} \cdot Ei(-\varrho(a-x))\Big\}_{x_1}^{x} = K_{(4)}(t-t_1),$$

wo

$$B = -\frac{2}{\varrho^3} + \frac{3(a+c)}{\varrho^2} - \frac{3(a+c)^2}{\varrho}, \qquad C = \frac{2}{\varrho^2} - \frac{3(a+c)}{\varrho}.$$

[1]) Vgl. S. 130.

[2]) B. G. Teubner, Leipzig 1909.

Tab. 134 gibt die numerischen Daten für das Versuchsmaterial (Tab. 127—133), das im übrigen schon teilweise in Tab. 84 enthalten ist. Versuchsreihe Tab. 131—133[1]) bezieht sich — unter Schaffung einer geeigneten $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration — auf die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf gesättigtes Jodwasser, ohne Jodidzusatz ($c = 0$).

Eine Konstanz — und zwar eine überraschend gute, fast den ganzen Reaktionsverlauf umfassende — wird nur bei $K_{(2)}$, das ist für $p = -2$ erreicht, während bei $K_{(1)}$, $K_{(3)}$ und $K_{(4)}$ der Gang ein offenkundiger ist. Nicht ganz so befriedigend ist der Vergleich zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{(2)}$ bei wechselnden Anfangsbedingungen, der durch Zusammenstellung Tab. 135 vermittelt wird; immerhin wird man — bei Ausschaltung des einen mit einer sehr weit abliegenden $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durchgeführten Versuches Tab. 133 — den Bestand einer Konstanz mit dem mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{(2)} = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$ gelten lassen dürfen, zumal einige der Werte sehr befriedigend und gerade jene weniger stimmen, die Versuchen entstammen, bei denen der Abbruch der Potenzreihe für e mit dem ersten Gliede einen nicht mehr ganz unbedeutenden Fehler bedingt, der den Zahlenwert der Konstante erniedrigen muss. Auf die „Konstanz" der aus den Anfangswerten von $K_{(3)}$ berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{(3)}$ möchte ich in Anbetracht der starken Veränderlichkeit von $K_{(3)}$ innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe keinen besonderen Wert legen. Auch möchte ich mich einer bestimmten Aussage darüber enthalten, ob nicht bei äusserst geringen J'-Konzentrationen (Grössenordnung 0 bis etwa 10^{-4}) die Potenz $p = -1$ gilt, so dass im Falle $c = 0$ im allerersten Reaktionsstadium, vor Erreichung des Gebietes $p = -2$, das Gebiet $p = -1$ durchschritten wird. In diesem, im allgemeinen mit sehr grosser Schnelligkeit passiertem Bereiche wäre dann für an Jod gesättigte Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit ersichtlicherweise von der (sehr kleinen) J'-Konzentration unabhängig ($-p - 1 = 0$), d. h. die Anfangsgeschwindigkeiten des Umsatzes von H_2O_2 mit gesättigtem Jodwasser verhielten sich wie die vorhandenen $H^{\cdot}$-Konzentrationen. Dies wird in der Tat durch Fig. 20 nahegelegt, in der für die Versuche Tab. 131 bis Tab. 133 neben den jeweiligen Ablesungen auch deren Verhältnis in dessen Abhängigkeit von der Zeit eingetragen ist; extrapoliert auf $t = 0$ ergibt sich dieses ungezwungen gleich dem Verhältnisse der $H^{\cdot}$-Ionengehalte, nämlich wie 16 : 4 : 1; ein anderer Aus-

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

druck hierfür ist in Tab. 135 die gefundene Übereinstimmung der Anfangs-$k_{(1)}$-Werte für die genannten drei Messungen, zumal bei Berücksichtigung, dass $k_{(1)}$ für Versuch Tab. 131 notwendig etwas zu niedrig ausfallen muss.

Somit wird bei der durch die Tatsachen hinreichend bestätigten

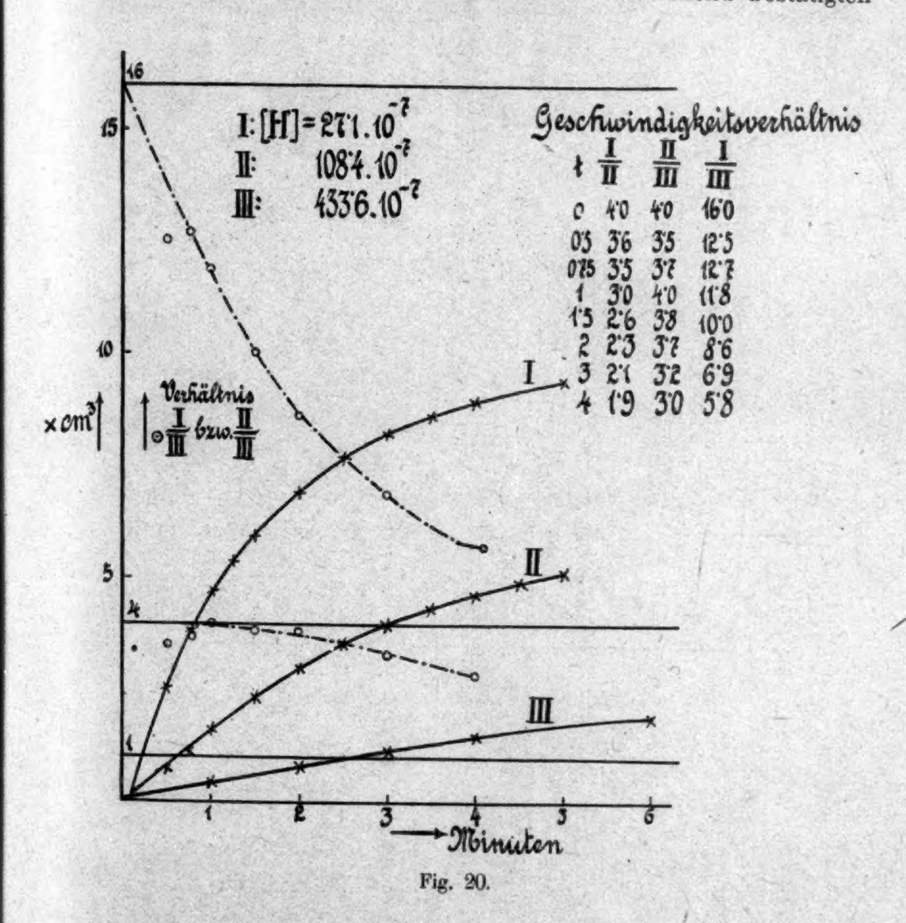


Fig. 20.

Formulierung des $H^{\cdot}$-Ioneneinflusses die Formulierung des Jodioneneinflusses dahin zu kennzeichnen sein, dass — abgesehen von dem durch die genannte $[H^{\cdot}]$-Beziehung gegebenen Zusammenhang und im Ausmasse derselben, d. i. im Bereiche $0 < [J'] <$ etwa 0·1 norm. — die „Ordnung" p der Reaktion in bezug auf J'-Ion durch ein Minimum geht, das im Betrage von etwa —4 bei niedriger

Tabelle 127 (vgl. Tab. 84, I).

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$		$K_{(3)}$		$K_{(4)}$
			$t_1 = 0·75$	partiell	$t_1 = 0·75$	partiell	$t_1 = 0·75$
0·5	0·0	—	—	—	—	—	—
0·75	0·9	—	—		—		—
1·25	2·3	0·382	(1·70)	2·00	10·8	10·8	40
1·5	3·1	0·405	2·00	2·00	11·7	13·6	64
1·75	3·5	0·367	1·88	1·52	11·5	10·8	64
2·25	4·4	0·343	1·93	2·04	12·3	14·0	73
2·5	4·8	0·337	1·97	2·20	13·0	16·8	78
3·0	5·4	0·318	1·98	2·00	13·6	15·8	92
3·5	5·8	0·296	1·93	1·70	13·9	15·0	97
4	6·2	0·286	1·95	2·06	14·5	18·0	107
4·5	6·5	0·277	1·96	2·00	15·0	18·4	117
5	6·7	0·265	1·93		15·1	16·2	120
6	7·1	0·259	1·99	2·08	16·6	22·4	136
7	7·4	—	—	—	—	—	—
9	7·65	—	—	—	—	—	—
13	7·65	—	—	—	—	—	—
			Mittel: 1·95				

Tabelle 128 (vgl. Tab. 84, II).

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$		$K_{(3)}$	
			$t_1 = 0·75$	partiell	$t_1 = 0·75$	partiell
0·75	0·55	—	—		—	
1	0·9	0·164	0·60	0·60	2·00	2·0
1·5	1·6	0·167	0·68		2·94	3·4
2	2·05	0·142	0·59	0·53	2·40	1·6
2·5	2·5	0·133	0·60	0·60	2·69	3·4
3	3·0	0·131	0·62	0·70	2·76	3·4
3·5	3·4	0·125	0·65		3·02	3·6
4	3·7	0·119	0·60	0·56	2·98	2·8
4·5	4·05	0·115	0·60	0·64	3·25	5·0
5	4·3	0·110	0·59	0·50	3·27	3·4
5·5	4·6	0·108	0·59	0·58	3·38	4·2
6	4·8	0·103	0·58	0·50	3·47	4·4
7	5·25	0·098	0·58	0·54	3·62	4·4
8	5·65	0·094	0·58	0·56	3·78	4·7
9	6·0	0·090	0·58	0·55	3·90	4·8
10	6·3	0·087	0·57	0·60	4·02	5·0
12	6·85	0·083	0·58	0·61	4·32	5·7
14	7·35	0·082	0·61	0·77	4·83	7·7
17	7·75	0·077	0·60	0·57	5·03	6·6
20	8·2	0·081	0·69	—	—	—
			Mittel: 0·60			

Tabelle 129 (vgl. Tab. 84, III).

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$		$K_{(3)}$	
			$t_1 = 0{\cdot}25$	partiell	$t_1 = 0{\cdot}25$	partiell
0·25	0·5	—	—		—	
0·5	1·3	0·31	2·07	2·07	14·0	14·0
0·75	2·0	0·29	2·04	2·00	14·2	14·4
1	2·8	0·29	2·17	2·44	16·2	20·0
1·75	4·5	0·26	2·13	2·08	18·1	20·0
2	5·0	0·25	2·13	2·12	17·9	16·8
2·5	5·8	0·23	2·08	1·90	19·1	23·4
3	6·55	0·22	2·08	2·10	20·2	25·2
3·5	7·05	0·20	2·01	1·58	20·2	20·2
4	7·5	0·20	1·96	1·66	20·4	21·4
4·5	7·9	0·20	1·92	1·66	20·6	22·2
5	8·2	0·19	1·87	(1·44)	20·2	17·6
6	8·8	0·18	1·88	1·85	21·6	27·8
7	9·25	0·17	1·89	1·99	22·7	29·2
8	9·65	0·17	2·01	(2·81)	25·3	(43·0)
9	9·8	0·16	1·99	1·79	25·8	30·5
			Mittel: 2·02			

Tabelle 130 (vgl. Tab. 84, IV).

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$		$K_{(3)}$	
			$t_1 = 0{\cdot}5$	partiell	$t_1 = 0{\cdot}5$	partiell
0·5	0·5	—	—		—	
1	1·1	0·110	0·76	0·76	5·0	5·0
1·5	1·65	0·103	0·71	0·66	4·7	4·4
2	2·15	0·100	0·73	0·76	5·3	6·4
2·5	2·5	0·089	0·64		4·6	(2·8)
3	3·05	0·090	0·67	0·59	5·0	6·6
3·5	3·5	0·085	0·68	0·74	5·3	6·6
4	3·9	0·086	0·68	0·66	5·3	5·0
4·5	4·3	0·084	0·68	0·70	5·5	7·6
5	4·6	0·081	0·67	0·54	5·5	5·0
6	5·3	0·078	0·68	0·69	5·9	8·0
7	5·85	0·074	0·66	0·60	6·0	6·4
8	6·4	0·071	0·66	0·65	6·3	7·9
9	6·8	0·068	0·64	0·51	6·2	6·0
10	7·3	0·067	0·65	0·69	6·5	8·8
11	7·65	0·064	0·64	0·55	6·6	7·9
13	8·45	0·062	0·65	0·72	7·1	9·7
15	9·0	0·060	0·65	0·65	7·4	9·3
18	9·6	0·056	0·64	0·61	7·7	9·0
21	10·1	0·055	0·65	0·74	8·2	11·0
			Mittel: 0·67			

Tabelle 131.

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$
		$t_1 = 0.5$	
0·5	2·5	—	—
0·75	3·8	0·52	1·60
1	4·7	0·44	1·58
1·25	5·4	0·40	1·58
1·5	5·95	0·36	1·54
2	6·9	0·32	1·55
2·5	7·65	—	1·57
3	8·2	—	1·58
3·5	8·65	—	1·61
4	8·95	0·25	1·61
5	9·4	0·24	1·61
6	9·85	—	—
8	9·85	—	—
15	9·8	—	—
			Mittel: 1·58

Tabelle 132.

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$
		$t_1 = 0.5$	$t_1 = 1'$
0·5	0·7	—	—
0·75	1·1	0·15	—
1	1·6	0·17	—
1·5	2·3	0·15	0·28
2	3·0	0·15	0·32
2·5	3·5	0·13	0·32
3	3·9	0·12	0·31
3·5	4·3	0·12	0·31
4	4·6	0·11	0·31
4·5	4·9	0·10	0·31
5	5·2	0·10	0·31
6	5·7	0·09	0·31
7	6·1	—	0·30
8	6·45	—	0·30
10	7·0	—	0·28
13	7·7	—	0·27
15	8·05	—	0·27
18	8·55	—	0·27
21	8·95	—	0·27
25	9·4	0·047	0·28
30	9·85	0·045	0·29
38	10·2	—	—
57	10·6	—	—
			Mittel: 0·30

Tabelle 133.

t	x	$K_{(1)}$	$K_{(2)}$
		$t^1 = 1'$	
1	0·4	—	—
2	0·8	0·041	(0·025)
3	1·2	0·041	(0·030)
4	1·55	0·040	0·037
6	1·95	0·032	0·037
8	2·3	0·029	0·038
11	2·7	0·024	0·037
15	3·1	0·021	0·036
20	3·65	0·018	0·038
25	4·1	0·017	0·038
30	4·45	0·015	0·038
36	4·7	0·014	0·036
44	5·25	0·013	0·037
52	5·6	—	0·037
60	5·85	—	0·035
66	6·05	—	0·034
72	6·45	—	0·037
80	6·7	—	0·037
90	6·8	0·009	0·037
102	7·3	0·0087	0·037
111	8·6	—	—
120	8·9	—	—
			Mittel: 0·037

J'-Konzentration gelegen ist[1]. Beiderseits dieses Extrems steigt die Ordnung an, in der Richtung abnehmender J'-Konzentrationen steil gegen — 2 oder vielleicht gegen — 1, in der Richtung zunehmender Konzentrationen langsamer und zwar gegen — 1, wobei sich dieser Potenzenverlauf durch ganzzahlige Haltepunkte (Tab. 126) darstellen lässt.

Tabelle 134.

Tabelle Nr.	a	c	$[H^{\cdot}]\cdot 10^7$	γ	$r\cdot 10^{-4}$	$[H^{\cdot}]^{1+0\cdot5\lambda c}\cdot 10^6$	ϱ	A	B	C	$\frac{K_{(1)}\cdot 10^{-6}}{k_{(1)}}$	$\frac{K_{(2)}\cdot 10^{-10}}{k_{(2)}}$	$\frac{K_{(3)}\cdot 10^{-14}}{k_{(3)}}$
127	7·6	2·9	27·1	0·715	1·16	1·86	— 0·1294	163·2	5362·3	362·9	0·386	0·764	1·52
128	8·55	2·9	81·3	0·715	1·16	5·77	— 0·1183	192·6	—	—	0·124	0·247	0·49
129	10·1	5·8	27·1	0·724	1·16	1·28	— 0·1288	228·6	—	—	0·563	1·13	2·26
130	10·95	5·7	81·3	0·724	1·14	4·10	— 0·1199	256·0	—	—	0·177	0·347	0·68
131	9·95	0·0	27·1	0·8	1·15	2·71	— 0·1247	—	—	—	0·296	0·615	—
132	10·4	0·0	108·4	0·8	1·15	10·84	— 0·1112	—	—	—	0·074	0·153	—
133	9·7	0·0	433·6	0·8	1·15	43·36	— 0·0977	—	—	—	0·0185	0·038	—

Tabelle 135.

Tabelle Nr.	$[H^{\cdot}]\cdot 10^7$	(KJ)	Anfangswerte $k_{(1)}\cdot 10^6$	$k_{(2)}\cdot 10^{10}$	Anfangswerte $k_{(3)}\cdot 10^{14}$
131		—	1·8	2·5	—
127	27·1	0·00025	1·0	2·5	8
129		0·00050	0·53	1·8	9
128	81·3	0·00025	1·3	2·4	7·2
130		0·00050	0·56	1·9	7·8
132	108·4	—	2·1	2·0	—
133	433·6	—	2·2	(1·0)	—
				Mittel: 2·2	

[1]) Ob Versuch Tab. 118 noch diesseits des Extrems gelegen ist, vermag ich nicht zu entscheiden; $k_{1_{IV}}$ (vgl. Tab. 125) fügt sich numerisch dem Bereiche $p = -4$ an, die Durchrechnung nach den integrierten Formeln (S. 129), die allerdings wegen des Betrages von c hier schon mit Fehlern behaftet sind (vgl. S. 130), gibt für $p = -2$ Konstanz, die jedoch zu einem von $k_{(2)}$ (Tab. 135) erheblich abweichenden Werte führt. Die Annahme $p =$ nahezu -3 wäre möglich, erscheint aber nicht hinreichend belegt.

XI. Kinetik in bezug auf Acetat.

Die bisherigen Ergebnisse wurden an Reaktionslösungen ermittelt, in denen die Schaffung definierter, wechselnder $H^{\cdot}$-Konzentrationen

Tabelle 136.
$\varkappa = 1{\cdot}90$.

t	x	$\varkappa x$	$\bar{a} - \varkappa x$	k
2	—	—	—	—
3	0·75	1·45	31·55	(0·0195)
4	1·6	3·05	29·95	0·0211
5	2·35	4·5	28·5	0·0212
6	3·15	6·0	27·0	0·0218
8	4·5	8·55	24·45	0·0217
9	5·15	9·8	23·2	0·0218
10	5·75	10·9	22·1	0·0218
11	6·3	11·95	21·05	0·0217
12	6·9	13·1	19·9	0·0219
13	7·35	13·95	19·05	0·0217
14	7·9	15·0	18·0	0·0219
16	8·8	16·7	16·3	0·0219
18	9·55	18·15	14·85	0·0217
20	10·3	19·6	13·4	0·0217
22	11·0	20·9	12·1	0·0213
24	11·6	22·1	10·9	0·0218
26	12·15	23·1	9·9	0·0218
30	13·05	24·8	8·2	0·0216
35	14·05	26·7	6·3	0·0218
40	14·8	28·15	4·85	0·0219
46	15·4	29·3	3·7	0·0216
55	15·85	30·1	2·9	(0·0199)
63	16·1	30·6	2·4	(0·0186)
76	16·3	31·0	2·0	(0·0164)
84	16·35	31·1	1·9	—
96	16·25	—	—	—
				Mittel: 0·0217
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0500$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0263}$
				$k_2 = 0{\cdot}0237$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}80$

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.	$\frac{16{\cdot}35 + 1{\cdot}1}{17{\cdot}75} = 0{\cdot}985$	+ Spur	—
ber.	1·11	+ 0·00015	2·02

durch wechselnden CH_3COOH-Zusatz bei konstant auf 0·4 norm. gehaltener Natriumacetatkonzentration erzielt wurde. Diese Einhaltung des Acetatniveaus war erforderlich, da es sich schon frühzeitig heraus-

Tabelle 137.

t	x	($\varkappa = 1.0$)		$\varkappa = 1.76$ [1]		
		$a - x$	k_p	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	0.85	40.05	0.0154	1.5	39.4	0.0270
2	2.25	38.65		3.95	36.95	0.0276
3	3.7	37.2	0.0154	6.3	34.4	0.0289
4	4.9	36.0	0.0142	8.6	32.3	0.0285
5	6.0	34.9	0.0135	10.55	30.35	0.0282
6	7.1	33.8	0.0139	12.5	28.4	0.0283
7	8.15	—	—	—	—	—
8	9.0	31.9	0.0126	15.85	25.05	0.0280
9	9.8	31.1	0.0110	17.25	23.65	0.0279
10	10.6	30.3	0.0113	18.65	22.25	0.0276
11	11.4	29.5	0.0116	—	—	—
12	12.0	28.9	0.0089	—	—	—
13	12.7	28.2	0.0106	—	—	—
14	13.35	27.55	0.0101	—	—	—
15	13.9	27.0	0.0088	24.5	16.4	0.0272
17	14.95	25.95	0.0086	—	—	—
19	15.8	25.1	0.0072	—	—	—
21	16.6	24.3	0.0070	29.2	11.7	0.0263
23	17.3	23.6	—	30.45	10.45	0.0262
25	17.95	22.95	—	31.6	9.3	0.0262
27	18.45	22.45	—	32.5	8.4	0.0258
30	19.1	—	—	33.65	7.25	0.0254
35	20.2	—	—	35.6	5.3	0.0256
39	20.75	—	—	36.5	4.4	0.0257
44	21.35	—	—	37.6	3.3	0.0251
50	21.8	—	—	38.4	2.5	0.0245
57	22.4	—	—	39.4	1.5	0.0254
65	22.75	—	—	—	—	—
75	23.05	—	—	—	—	—
85	23.2	—	—	—	—	—
98	23.25	—	—	—	—	—
118	23.25	—	—	—	—	—
		Mittel: 0.015			Mittel: 0.028	
		$k_1 = 0.035$			$k_1 + k_2 = 0.0645$	
					$k_1 = \mathbf{0.0366}$	
					$k_2 = 0.0279$	
					$\bar{k}_2 = 0.94$	

gestellt hatte, dass bei gleichem $[H^{\cdot}]$-Gehalt, also gleichem $\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa}$-Verhältnisse, je nach dem Acetatgehalt, der zur Anwendung gelangte, sehr verschiedene Geschwindigkeiten erhalten wurden. Es galt nunmehr, diesen von der $H^{\cdot}$-Ionenschaffung offenbar unabhängigen, individuellen Einfluss des Acetats näher zu verfolgen, wobei die Ver-

[1] $1.76 = \frac{40.9}{23.25}$.

Tabelle 138.

$\varkappa = 1{\cdot}86$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	1·45	—	—	—
1·5	2·1	1·2	54·2	0·0190
2	2·6	2·15	53·25	(0·0172)
4	4·95	6·5	48·9	(0·0181)
5	6·2	8·85	46·55	(0·0189)
6	7·35	11·0	44·4	0·0192
7	8·35	12·85	42·55	0·0191
8	9·45	14·9	40·5	0·0194
9	10·45	16·75	38·65	0·0195
10	11·4	18·5	36·9	0·0195
11	12·3	20·2	35·2	0·0197
12	13·15	21·75	33·65	0·0197
13	14·0	23·3	32·1	0·0197
14	14·8	24·8	30·6	0·0198
15	15·5	26·1	29·3	0·0198
16	16·3	27·6	27·8	0·0200
17	16·95	28·8	26·6	0·0199
18	17·5	29·9	25·5	0·0198
20	18·65	32·0	23·4	0·0197
22	19·9	34·3	21·1	0·0200
24	20·9	36·15	19·25	0·0200
26	21·85	37·9	17·5	0·0200
28	22·6	39·3	16·1	0·0198
30	23·3	40·8	14·6	0·0199
32	24·05	42·0	13·4	0·0199
34	24·75	43·3	12·1	0·0200
37	25·45	44·6	10·8	0·0197
40	26·2	46·0	9·4	0·0198
43	26·9	47·3	8·1	0·0199
47	27·75	48·9	6·5	0·0202
51	28·3	49·9	5·5	0·0200
55	28·9	51·0	4·4	0·0204
60	29·35	51·85	3·55	0·0202
71	30·2	53·2	2·2	0·0200
75	30·5	54·0	1·4	(0·0215)
80	30·75	54·5	0·9	—
90	30·9	54·7	0·7	—
97	30·95	—	—	—
102	30·95	—	—	—

Mittel: 0·0198

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0456$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0245}$

$k_2 = 0{\cdot}0211$

$\bar{k}_2 = 0{\cdot}71$

	μ_x	ξ_x	$(J_2)_x$	$\varkappa$
gef.	$\frac{30{\cdot}95}{26{\cdot}35} = 1{\cdot}17$	$+0{\cdot}00060$	0·04860	—
ber.	1·16	$+0{\cdot}00038$	0·04882	1·85

Tabelle 139. $\varkappa = 2{\cdot}58$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1·5	0·4	1·05	44·95	(0·0134)
2	0·75	1·95	44·05	0·0151
3	1·3	3·35	42·65	0·0146
4	1·9	4·9	41·1	0·0151
5	2·4	6·2	39·8	0·0148
6	2·9	7·5	38·5	0·0147
7	3·45	8·9	37·1	0·0150
8	3·9	10·1	35·9	0·0149
9	4·35	11·2	34·8	0·0147
10	4·8	12·4	33·6	0·0148
11	5·2	13·4	32·6	0·0146
12	5·7	14·7	31·3	0·0149
13	6·1	15·75	30·25	0·0149
14	6·5	16·8	29·2	0·0149
15	6·9	17·8	28·2	0·0149
17	7·6	19·6	26·4	0·0149
19	8·3	21·4	24·6	0·0149
21	8·9	22·9	23·1	0·0148
23	9·6	24·8	21·2	0·0151
25	10·2	26·3	19·7	0·0152
28	11·0	28·4	17·6	0·0153
31	11·7	30·2	15·8	0·0153
34	12·25	31·6	14·4	0·0151
39	13·15	33·95	12·05	0·0152
45	14·05	36·3	9·7	0·0153
51	14·65	37·8	8·2	0·0148
60	15·6	40·2	5·8	0·0152
72	16·25	41·9	4·1	0·0148
83	16·35	42·2	3·8	(0·0132)
90	16·4	42·3	3·7	—
100	16·6	—	—	—
115	16·6	—	—	—
				Mittel: 0·0150
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0345$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0134}$
				$k_2 = 0{\cdot}0211$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}71$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{16{\cdot}6}{29{\cdot}4} = 0{\cdot}565$	$-0{\cdot}00080$	0·05000	—
ber.	0·635	$-0{\cdot}00089$	0·05009	2·77

suche grösstenteils auf das Jodionenniveau $[J'] = 0{\cdot}03$ norm. beschränkt wurden und gerade diese letztere J'-Konzentration deshalb gewählt wurde, weil hier die $H^{\cdot}$-Ionenabhängigkeit in weitestem Umfange[1]) sichergestellt war.

[1]) Vgl. S. 98.

Tabelle 140. $\varkappa = 1{\cdot}29$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa$	k
1	2·8	—	—	—
2	6·5	8·4	43·9	(0·0380)
3	9·9	12·8	39·5	0·0406
4	12·8	16·55	35·75	0·0413
5	15·6	20·15	32·15	0·0422
6	17·75	22·95	29·35	0·0418
7	19·8	25·6	26·7	0·0417
8	21·7	28·0	24·3	0·0416
9	23·4	30·25	22·05	0·0417
10	25·0	32·3	20·0	0·0417
11	26·4	34·1	18·2	0·0417
14	29·7	38·4	13·9	0·0411
19	33·9	43·8	8·5	0·0415
25	37·3	48·2	4·1	(0·0442)
28	37·9	49·0	3·3	0·0428
34	39·0	50·4	1·9	0·0423
43	39·8	51·1	1·2	(0·0382)
58	40·7	—		
80	41·0	—		
89	41·4	—		
97	41·6	—		
118	41·6	—		

Mittel: 0·0417
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0959$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0743}$
$k_2 = 0{\cdot}0216$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}73$

	μ_∞	ξ_x	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{41{\cdot}6}{10{\cdot}7} = 3{\cdot}89$	$+0{\cdot}00250$	0·04630	—
ber.	3·44	$+0{\cdot}00250$	0·04630	1·26

Tabelle 141. $\varkappa = 1{\cdot}02$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k_p	k
1	1·8	—	—	—	—
1·5	4·8	3·05	22·35	0·127	(0·111)
2	7·8	6·1	19·3	0·141	(0·119)
2·5	10·6	9·0	16·4	0·131	0·126
3	12·9	11·3	14·1	0·144	0·127
3·5	15·0	13·45	11·95	0·146	0·131
4	16·8	15·3	10·1	0·135	0·133
4·5	18·2	16·75	8·65	0·141	0·134
5	19·5	18·05	7·35	0·138	0·134
6	21·45	20·05	5·35	0·132	0·136
7	22·8	21·45	3·95	(0·106)	0·135
8	23·7	22·3	3·1	(0·118)	0·130
10	24·9	23·6	1·8	(0·109)	0·128
11	25·3	24·0	1·4	—	0·126
12	25·6	24·3	1·1	—	(0·124)
14	26·05	24·75	0·65	—	(0·123)
18	26·45	25·15	0·25	—	(0·118)
28	26·55	25·25	0·15	—	—
				Mittel: 0·137	0·131

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}315$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}309}$
$[k_2 = 0{\cdot}006]$
k_2 ber. $= 0{\cdot}023$
$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}07$

Tabelle 142. $\varkappa = 1{\cdot}50$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
2	(4·1) [1]	(6·05)	(53·95)	—
3	7·5	11·25	48·75	(0·0301)
4	10·1	15·15	44·85	(0·0316)
5	12·6	18·9	41·1	0·0329
6	14·75	22·15	37·85	0·0333
7	16·8	25·2	34·8	0·0338
8	18·4	27·6	32·4	0·0335
9	20·0	30·0	30·0	0·0334
10	21·5	32·3	27·7	0·0336
11	23·0	34·5	25·5	0·0337
12	24·4	36·6	23·4	0·0341
13	25·5	38·4	21·6	0·0341
14	26·45	39·7	20·3	0·0336
15	27·5	41·3	18·7	0·0337
17	29·2	43·9	16·1	0·0336
19	30·7	46·1	13·9	0·0335
22	32·65	49·0	11·0	0·0335
25	34·2	51·3	8·7	0·0335
29	35·7	53·6	6·4	0·0335
33	36·75	55·1	4·9	0·0330
38	37·75	56·75	3·25	0·0334
45	38·4	57·6	2·4	(0·0310)
55	39·2	58·8	1·2	(0·0309)
71	39·8	59·7	0·3	—
99	40·1	60·15	—	—
116	40·1	60·15	—	—

Mittel: 0·0335

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0771$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0515}$ [2]

$k_2 = 0{\cdot}0256$

$\frac{k_1}{k_2} = 0{\cdot}86$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{40{\cdot}1}{19{\cdot}9} = 2{\cdot}01$	$+0{\cdot}00200$	0·0474	—
ber.	2·01	$+0{\cdot}00175$	0·0478	1·50

[1]) Etwas zu schwache Rührung.

[2]) Eine Wiederholung mit $a = 73{\cdot}6$ ccm ohne zeitliche Verfolgung, aber unter Ermittlung des noch unverbrauchten H_2O_2 durch $NaOH$-Zusatz, ergab

$$[H_2O_2]_{x = 44{\cdot}9\text{ ccm}} = 5{\cdot}0 \text{ ccm},$$

mithin

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{44{\cdot}9}{73{\cdot}6 - 44{\cdot}9 - 5{\cdot}0} = 1{\cdot}90$$

und daher

$$k_1 = 0{\cdot}049.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Acetatkonzentration zu. Dies zeigen zunächst die Messungen Tab. 136—152[1]) mit gleichem Jod- und Jodidgehalt ($[J'_3] = 0{\cdot}0209$;

Tabelle 143. $\varkappa = 1{\cdot}65$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k_p	k
1	0·9	1·5	46·8	—	—
2	2·5	4·15	44·15	0·0253	(0·0223)
3	4·0	6·6	41·7	0·0248	(0·0232)
4	5·45	9·0	39·3	0·0257	(0·0239)
5	6·8	11·2	37·1	0·0250	0·0241
6	8·1	13·4	34·9	0·0265	0·0245
7	9·3	15·3	33·0	0·0249	0·0245
8	10·5	17·3	31·0	0·0270	0·0249
9	11·65	19·2	29·1	0·0275	0·0252
10	12·6	20·8	28·0		0·0243
11	13·5	22·3	26·0	0·0245	0·0250
13	15·2	25·1	23·2	0·0247	0·0250
14	16·0	26·4	21·9	0·0250	0·0249
15	16·8	27·7	20·6	0·0266	0·0251
16	17·45	28·8	19·5	0·0238	0·0250
17	18·1	29·9	18·4	0·0252	0·0250
19	19·3	31·8	16·5	0·0250	0·0250
21	20·4	33·75	14·55	0·0260	0·0250
23	21·6	35·65	12·65		0·0256
25	22·35	36·8	11·5	0·0255	0·0252
27	23·05	38·05	10·25	0·0250	0·0252
30	24·05	39·6	8·7	0·0237	0·0250
35	25·3	41·8	6·5	0·0253	0·0251
40	26·2	43·2	5·1	(0·0211)	0·0246
48	27·3	45·1	3·2	0·0253	0·0247
65	28·2	46·6	1·7	—	(0·0225)
83	28·45	—	—	—	—
105	28·8	—	—	—	—
				Mittel: 0·0254	0·0249
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0585$	
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0354}$	
				$k_2 = 0{\cdot}0231$	
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}78$	

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\frac{28{\cdot}8}{48{\cdot}3 - 28{\cdot}8} = 1{\cdot}48$	$+0{\cdot}00088$	0·04892	—
ber.	1·53	$+0{\cdot}00088$	0·04892	1·68

$[J'] = 0{\cdot}0298$); die auf $[H^{\cdot}] = 1$ umgerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 lassen sich für $0 < (CH_3COONa) <$ etwa 2 norm. be-

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

Tabelle 144. $\varkappa = 1 \cdot 178$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	5·2	—	—	—
2	12·7	14·95	43·05	(0·0647)
3	18·7	22·1	35·9	0·0694
4	23·2	27·4	30·6	0·0694
5	27·4	32·3	25·7	0·0707
7	33·4	39·5	18·5	0·0709
8	35·6	42·0	16·0	0·0699
9	37·5	44·3	13·7	0·0696
10	39·3	46·4	11·6	0·0699
11	40·8	48·2	9·8	0·0703
12	42·0	49·6	8·2	0·0708
13	43·0	50·8	7·2	0·0696
15	44·7	52·8	5·2	0·0698
16	45·5	53·7	4·3	0·0706

Mittel: 0·0701

$k_1 + k_2 = 0 \cdot 161$

$k_1 = \mathbf{0 \cdot 137}$

$k_2 = 0 \cdot 024$

$\bar{k}_2 = 0 \cdot 81$

	$[H_2O_2]_{16'}$	$\mu_{16'}$
gef.	4·8 ccm[1])	$\frac{45 \cdot 5}{58 \cdot 0 - 45 \cdot 5 - 4 \cdot 8} = 5 \cdot 9$
ber.	—	5·7

Tabelle 145. $\varkappa = 1 \cdot 07$.

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
1	6·9	—	—	
1·5	11·6	5·15	29·05	(0·139)
2	15·9	9·65	24·45	0·144
2·5	19·3	13·3	20·8	0·144
3	22·2	16·4	17·7	0·142
3·5	24·9	19·3	14·8	0·145
4	27·0	21·5	12·6	0·144
4·5	28·8	23·4	10·7	0·144
5	30·5	25·3	8·8	0·147

Mittel: 0·144

$k_1 + k_2 = 0 \cdot 331$

$k_1 = \mathbf{0 \cdot 309}$

$k_2 = 0 \cdot 022$

$\bar{k}_2 = 0 \cdot 74$

[1]) Ermittelt durch *LiOH*-Zusatz, im Hinblick auf sein im Vergleich zu *NaOH* niedrigeres Äquivalentgewicht.

Tabelle 146.

$\varkappa = 1.0.$

t	x	$\bar{a} - \bar{x}$	k_p	k
0·5	2·7	—	—	—
1	10·5	27·2	(0·219)	(0·219)
1·5	17·7	20·0	0·267	0·243
2	23·0	14·7	0·267	0·251
2·5	26·7	11·0	0·252	0·251
3	29·2	8·5	0·224	0·245
4	32·8	4·9	0·239	0·244
5	34·9	2·8	0·243	0·244
6	36·3	1·4	(0·301)	0·254
7	36·9	0·8	0·243	0·254
8	37·4	0·3	—	—
			Mittel: 0·248	
			k_1 = **0·570**	
			k_2 ber. = 0·023	
			$\varkappa$ ber. = 1·04	

Tabelle 147.

$\varkappa = 1.05.$

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	14·7	—	—	—
1·5	22·7	8·4	30·1	0·214
2	28·8	14·8	23·7	0·211
2·5	34·2	20·5	18·0	0·220
3	38·3	24·6	13·9	0·221
4	43·0	29·7	8·8	0·214
5	46·1	33·0	5·5	0·211
6	48·3	35·3	3·2	0·216
7	49·8	36·8	1·7	0·226
8	50·5	37·6	0·9	(0·233)
				Mittel: 0·217
				$k_1 + k_2$ = 0·500
				k_1 = **0·475**
				k_2 = 0·025
				$\bar{k}_2$ = 0·84

friedigend durch die lineare Beziehung

$$(k_1 [H^{\cdot}]^{1\cdot 50})_{[J']=0\cdot 03;\ [J_3']=0\cdot 0209} = (0\cdot 185 + 0\cdot 600\,(CH_3COONa))\cdot 10^{-10}$$

wiedergeben (vgl. Tab. 153, sowie Fig. 21), wo also $0{\cdot}185 \cdot 10^{-10}$ der Geschwindigkeitskoeffizient für $[H^{\cdot}] = 1$ unter Ausschluss von Acetat,

(CH_3COONa) dessen Bruttogehalt bedeutet, dem mithin der Geschwindigkeitszuwachs zunächst praktisch proportional ist; bei noch gesteigertem Acetatzusatz (etwa 2·0—4·0 norm.) geht indessen dieser lineare

Tabelle 148.

$\varkappa = 2{\cdot}0$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
0·5	0	—	—	—
1	0·4	0·8	36·6	0·0188
2	1·2	2·4	35·0	0·0192
3	2·0	4·0	33·4	0·0196
4	2·8	5·6	32·0	0·0193
5	3·45	6·9	30·5	0·0197
6	4·05	8·1	29·3	0·0193
7	4·6	9·2	28·2	0·0189
8	5·15	10·3	27·1	0·0187
9	5·7	11·4	26·0	0·0184
10	6·3	12·6	24·8	0·0188
12	7·3	14·6	22·8	0·0187
14	8·3	16·6	20·8	0·0189
16	9·15	18·2	19·1	0·0188
18	9·9	19·8	17·6	0·0187
20	10·65	21·3	16·1	0·0188
22	11·45	22·9	14·5	0·0191
24	12·15	24·3	13·1	0·0194
26	12·8	25·6	11·8	0·0196
28	13·35	26·7	10·7	0·0198
30	13·85	27·7	9·7	0·0198
33	14·6	29·2	8·2	0·0203
37	15·35	30·7	6·7	0·0205
42	15·9	31·8	5·6	0·0199
48	16·3	32·6	4·8	0·0188
54	16·75	33·5	3·9	0·0183
60	17·25	34·5	2·9	0·0187
78	17·8	35·6	—	—
90	17·8	—	—	—

Mittel: 0·0192

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0442$

$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0221}$

$k_2 = 0{\cdot}0221$

$\overline{k}_2 = 0{\cdot}74$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$
gef.	$\frac{17{\cdot}8}{19{\cdot}6} = 0{\cdot}91$	+ 0·0017 [1])	0·0479 [1])
ber.	1·0	0·0000	0·0496

[1]) Die Zahlen sind ein wenig entstellt durch eine — allerdings sehr geringfügige — Aussalzung von Jod, die eingetreten war.

Tabelle 149. $\varkappa = 1{\cdot}04$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$a - \varkappa\bar{x}$	k
1	11·0	—	—	—
1·5	17·0	6·25	24·15	(0·200)
1·75	20·2	9·6	20·8	0·220
2	22·8	12·25	18·15	0·224
2·25	24·8	14·35	16·05	0·222
2·5	26·8	16·45	13·95	0·226
3	29·6	19·35	11·05	0·220
3·25	31·0	20·8	9·6	0·222
3·5	32·0	21·85	8·55	0·220
3·75	33·0	22·9	7·5	0·221
4	34·0	23·9	6·5	0·223
4·5	35·4	25·35	5·05	0·222
5	36·6	26·6	3·8	0·226
6	38·4	28·5	1·9	(0·241)
7	39·6	29·75	—	—
9	40·9	—	—	—
13	41·6	—	—	—
25	41·6	—	—	—

Mittel: 0·224
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}515$
$k_1 = $ **0·495**
$k_2 = 0{\cdot}020$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}67$

Tabelle 150. $\varkappa = 1{\cdot}02$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$a - \varkappa\bar{x}$	k
0·5	3·0	—	—	—
1	9·4	6·5	28·5	0·178
1·5	15·2	12·45	22·55	0·191
2	19·6	16·95	18·05	0·192
3	25·6	23·1	11·9	0·188
3·5	27·7	25·2	9·8	0·184
4	29·6	27·1	7·9	0·185
4·5	30·9	28·5	6·5	0·183
5	32·1	29·7	5·3	0·182
6	33·8	31·4	3·6	0·179
7	35·1	32·75	2·25	0·183
8	35·8	33·5	1·5	0·182
9	36·3	34·0	1·0	0·182
10	36·6	34·3	0·7	0·179
13	37·3	35·0	—	—
42	37·4	—	—	—

Mittel: 0·184
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}422$
$k_1 = $ **0·414**
$[k_2 = 0{\cdot}008]$
k_2 ber. $= 0{\cdot}023$
$\varkappa$ ber. $= 1{\cdot}06$

Zusammenhang verloren, um einen sehr viel steileren Anstieg der Geschwindigkeit hervortreten zu lassen. Reduktion auf $[J_3']=1$ mittelst Division durch $[J_3']=0{\cdot}0209$ ist nicht ohne weiteres angängig, da es sich herausstellte, dass die bei 0·4 norm. Acetat im weiten Bereiche so

Tabelle 151.
$\varkappa = 1{\cdot}17$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k_p	k
1	1·9	2·25	37·15	—	(0·0637)
1·5	4·0	4·7	34·7	(0·0592)	(0·0614)
2	6·2	7·25	32·15		(0·0630)
2·5	8·5	9·95	29·45	0·0711	0·0666
3	10·4	12·2	27·2	0·0690	0·0670
3·5	12·2	14·3	25·1	0·0698	0·0676
4	13·8	16·15	23·25	0·0665	0·0675
5	16·6	19·45	19·95	0·0665	0·0672
6	19·0	22·3	17·1	0·0669	0·0671
7	21·0	24·6	14·8		0·0665
8	22·9	26·8	12·6	0·0661	0·0669
9	24·4	28·6	10·8	0·0669	0·0670
10	25·6	30·0	9·4	(0·0603)	0·0662
11	26·7	31·3	8·1	(0·0646)	0·0661
12	27·7	32·45	6·95	0·0665	0·0661
14	29·35	34·3	5·1	0·0672	0·0662
16	30·5	35·7	3·7	0·0697	0·0667
18	31·4	36·8	2·6		0·0678
20	31·95	37·4	2·0	0·0668	0·0678
24	32·8	38·4	1·0	(0·0752)	(0·0683)
32	33·3	—	—	—	—
60	33·3	—	—	—	—
			Mittel:	0·0675	0·0670

$k_1 + k_2 = 0{\cdot}154$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}131}$
$k_2 = 0{\cdot}023$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}77$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{33{\cdot}3}{6{\cdot}1} = 5{\cdot}45$	+ 0·00420	0·04470	—
ber.:	5·7	+ 0·00243	0·04647	1·18

scharfe Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und $[J_3']$ (vgl. Tab. 21) für $(CH_3COONa) >$ etwa 1 norm. nur noch für kleine J_3'-Konzentrationen erfüllt ist, während für grössere die Geschwindigkeit hinter der erwarteten zurücksteht. Versuche Tab. 154—164[1]), vereinigt in Tab. 165,

[1]) Bezüglich der Versuchsbedingungen vgl. Zusammenstellung S. 20—23.

illustrieren diese Verhältnisse, die weiterhin auch in Tab. 153, Spalte 9 und 10 zur Anschauung kommen, in denen die auf $[H^{\cdot}] = [J_3'] = 1$ bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten unter Zugrundelegung einer-

Tabelle 152.

$\varkappa = 2{\cdot}1.$

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	0·3	—	—	—
2	1·2	2·65	49·85	0·0180
3	2·15	4·5	48·0	0·0177
4	3·0	6·3	46·2	0·0171
5	3·9	8·2	44·3	0·0174
6	4·75	10·0	42·5	0·0175
7	5·55	11·65	40·85	0·0175
8	6·3	13·25	39·25	0·0174
9	7·1	14·9	37·6	0·0176
10	7·9	16·6	35·9	0·0178
12	9·1	19·1	33·4	0·0175
15	11·0	23·1	29·4	0·0176
16	11·5	24·15	28·35	0·0175
17	12·1	25·45	27·05	0·0177
19	13·2	27·7	24·8	0·0178
21	14·2	29·8	22·7	0·0180
23	15·15	31·7	20·8	0·0181
26	16·3	34·2	18·3	0·0181
30	17·55	36·9	15·6	0·0180
35	19·15	40·2	12·3	0·0184
41	20·3	42·6	9·9	0·0180
51	21·85	45·9	6·6	0·0179
60	22·75	47·8	4·7	0·0177
67	23·25	48·9	3·6	0·0176
65	23·5	49·3	3·2	(0·0164)
87	24·0	—	—	—
97	24·25	—	—	—
112	24·3	—	—	—

Mittel: 0·0177
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0408$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0194}$
$k_2 = 0{\cdot}0214$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}72$

	μ_x	ξ_x	$(J_2)_x$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{24{\cdot}3}{18{\cdot}2} = 0{\cdot}86$	0·0000	0·04860	—
ber.:	0·907	— 0·00023	0·04883	2·15

seits der Messungen bei $[J_3'] = 0{\cdot}0209$, andererseits der Extrapolation auf $[J_3'] = 0$ verglichen sind. Die letzteren Beträge, denen der Charakter von Grenzwerten zukommt, lassen sich befriedigend mit der Konzentration der Acetationen ($\alpha'(CH_3COONa)$) und des undissoziierten

Anteils $((1-\alpha')(CH_3COONa))$ in die Beziehung setzen

$$\left(\frac{k_1[H^{\cdot}]^{1\cdot 50}}{[J_3']}\right)_{\substack{[J']=0\cdot 08\\ \lim [J_3']=0}}$$

$$=[0\cdot 089+0\cdot 40\,\alpha'(CH_3COONa)+0\cdot 36\,(1-\alpha')^2(CH_3COONa)^2]\cdot 10^{-8}$$

oder $$\left(\frac{k_1[H^{\cdot}]^{1\cdot 50}[J']}{[J_3']}\right)_{\substack{[J']=0\cdot 08\\ \lim [J_3']=0}}=\bar{k}_{1\,\substack{[J']=0\cdot 08\\ \lim [J_3']=0}}$$

$$=[2\cdot 67+12\cdot 0\,\alpha'(CH_3COONa)+10\cdot 8\,(1-\alpha')^2(CH_3COONa)^2]\cdot 10^{-11},$$

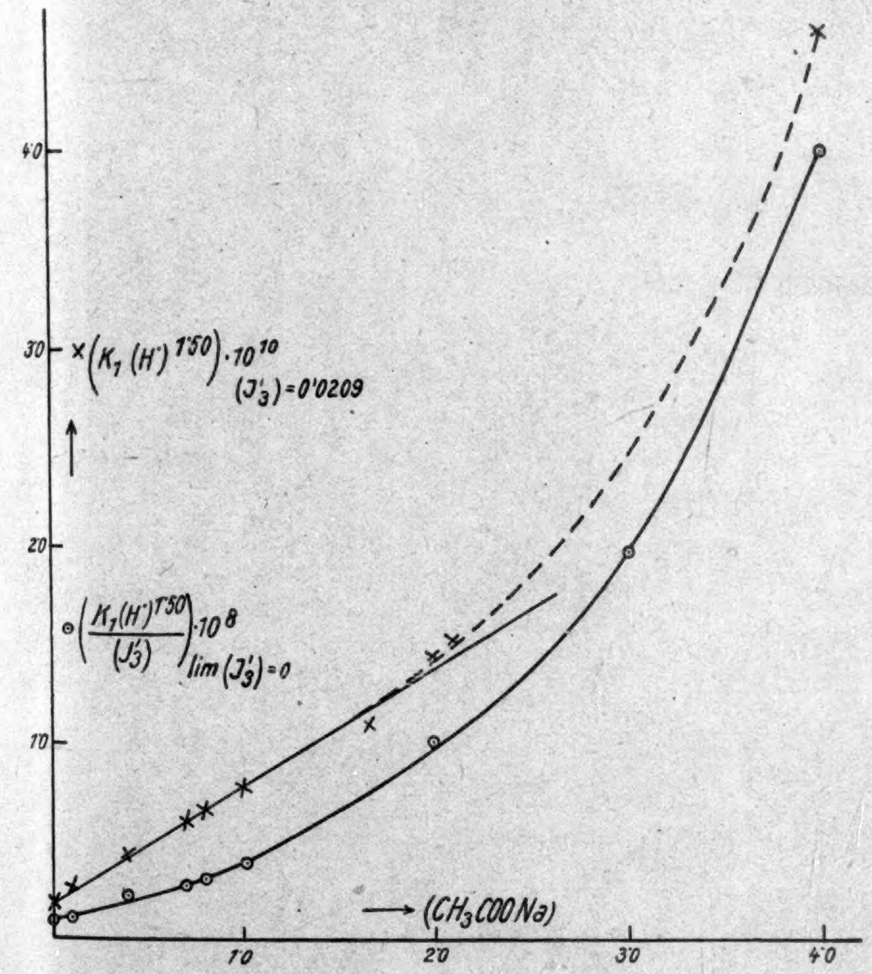


Fig. 21.

Tabelle 153 (vgl. Fig. 21). $[J'] = 0{\cdot}0298$.

Tabelle Nr.	(CH_3COONa)	α'	$[H^\cdot]\cdot 10^7$	k_1 ($[J_3'] = 0{\cdot}0209$)	$k_1[H^\cdot]^{1\cdot50}\cdot 10^{10}$ Einzelwerte	Mittelwerte	ber.: $0{\cdot}185 + 0{\cdot}600\,(CH_3COONa)$	$\left(\frac{k_1[H^\cdot]^{1\cdot50}}{[J_3']}\right)\cdot 10^8_{[J_3']=0{\cdot}0209}$	$\left(\frac{k_1[H^\cdot]^{1\cdot50}}{[J_3']}\right)\cdot 10^8_{\lim [J_3']=0}$ gef.	ber.
136	0·01	0·90	8·0	0·0263	0·188	—	0·191	0·090	0·090	0·092
137			8·04	0·035	0·253					
138	0·10	0·78	10·3	0·0245	0·255					
139			14·95	0·0134	0·245	0·251	0·245	0·120	0·120	0·120
83	0·40	0·65	—	—	—	0·435	0·425	0·208	0·208	0·200
140	0·70	0·59	8·7	0·0743	0·603	—	0·605	0·289	0·289	0·285
141			3·55	0·309	0·655					
142	0·80	0·57	11·8	0·0515	0·660					
143			15·0	0·0354	0·651	0·655	0·665	0·314	0·314	0·315
144	1·0	0·53	6·82	0·137	0·772	—	0·785	0·370	0·370	0·380
145	1·65	0·43	5·02	0·309	1·10	—	1·18	0·526	—	0·680
146			3·98	0·570	1·43					
147	2·0	0·38	4·54	0·475	1·45					
148			35·1	0·0221	1·45	1·44	1·39	0·69	1·0 [1]	0·95
149	2·1	0·37	4·57	0·495	1·53	—	1·45	0·73	—	1·03
165	3·0	0·28	—	—	—	—	—	—	1·98 [1]	2·10
150			11·35	0·414	5·00					
151	4·0	0·20	22·7	0·131	4·48					
152			78·5	0·0194	4·26	4·6	2·59	2·2	4·0 [1]	4·09

[1] Vgl. Tab. 165, letzte Spalte.

Tabelle 154. $\varkappa = 1{\cdot}30$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
0·5	0·5	0·65	39·25	0·0357
1	1·5	1·95	37·95	(0·0310)
1·5	2·9	3·8	36·1	0·0363
2	4·0	5·2	34·7	0·0357
2·5	5·0	6·5	33·4	0·0350
3	6·2	8·1	31·8	0·0365
3·5	7·2	9·4	30·5	0·0365
4	8·3	10·8	29·1	0·0371
4·5	9·2	11·95	27·95	0·0368
5	10·1	13·15	26·75	0·0369
5·5	10·9	14·2	25·7	0·0367
6	11·75	15·3	24·6	0·0369
6·5	12·5	16·25	23·65	0·0366
7	13·3	17·3	22·6	0·0368
8	14·6	19·0	20·9	0·0365
9	15·95	20·7	19·2	0·0365
10	17·15	22·3	17·6	0·0367
11	18·3	23·6	16·3	0·0363
12	19·15	24·9	15·0	0·0363
13	20·0	26·0	13·9	0·0361
14	20·9	27·2	12·7	0·0363
15	21·75	28·3	11·6	0·0365
16	22·3	29·0	10·9	0·0359
17	22·8	29·7	10·2	0·0355
18	23·45	30·5	9·4	0·0354
19	24·1	31·3	8·6	0·0357
20	24·6	32·0	7·9	0·0357
21	25·1	32·6	7·3	0·0357
22	25·6	33·3	6·6	0·0360
23	26·05	33·9	6·0	0·0363
25	26·7	34·7	5·2	0·0358
27	27·4	35·65	4·25	0·0364
29	27·9	36·3	3·6	0·0365
31	28·4	36·9	3·0	0·0366
33	28·8	37·45	2·45	0·0371
36	29·2	38·0	1·9	0·0371
40	29·6	38·6	1·3	0·0374
45	30·1	39·15	0·75	(0·0386)
70	31·2	—	—	—
77	31·3	—	—	—

Mittel: 0·0363
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0835$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0643}$
$k_2 = 0{\cdot}0192$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}64$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{31{\cdot}3}{8{\cdot}6} = 3{\cdot}64$	+ 0·00150	0·00835	—
ber.:	3·35	+ 0·00181	0·00804	1·28

Tabelle 155. $\varkappa = 1{\cdot}2$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	1·6	1·9	31·1	(0·0643)
1·5	3·7	4·45	28·55	0·0700
2	5·5	6·6	26·4	0·0693
2·5	7·3	8·75	24·25	0·0704
3	8·8	10·55	22·45	0·0696
3·5[1]	10·1	12·1	20·9	0·0685

Mittel: 0·0695
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}160$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}133}$
$k_2 = 0{\cdot}027$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}89$

Tabelle 156. $\varkappa = 1{\cdot}1$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	3·3	3·65	24·25	(0·122)
1·5	5·7	6·28	21·65	0·110
2	7·9	8·7	19·2	0·108
2·5	9·9	10·9	17·0	0·108
3	11·7	12·9	15·0	0·108
3·5	13·3	14·65	13·25	0·108
4	14·7	16·2	11·7	0·108
4·5	15·7	17·3	10·6	0·105
5	16·7	18·4	9·5	0·104
5·5	17·9	19·7	8·2	0·106
6	18·9	20·8	7·1	0·108
6·5	19·7	21·7	6·2	0·109
7	20·4	22·5	5·4	0·109
8	21·4	23·55	4·35	0·108
9	22·3	24·5	3·4	0·107
10	23·0	25·35	2·55	0·109
12	23·95	26·4	1·5	0·110
14	24·6	27·1	0·8	(0·114)
23	25·6	27·75	0·15	—
33	25·7	—	—	—

Mittel: 0·108
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}248$
$k_1 = \mathbf{0{\cdot}226}$
$k_2 = 0{\cdot}022$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}73$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{25{\cdot}7}{2{\cdot}2} = 11{\cdot}7$	$+\,0{\cdot}00220$	0·03720	—
ber.:	10·3	$+\,0{\cdot}00198$	0·03742	1·09

[1]) Versuch wurde infolge äusserer Umstände vorzeitig abgebrochen.

Tabelle 157. $\varkappa = 2{\cdot}8$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	0·3	—	—	—
2	0·7	1·15	38·1	0·0129
3	1·2	2·5	36·75	0·0143
5	1·95	4·6	34·65	0·0135
7	2·7	6·7	32·55	0·0135
9	3·45	8·8	30·45	0·0138
11	4·2	10·9	28·35	0·0141
13	4·8	12·6	26·65	0·0139
15	5·2	13·7	25·55	0·0134
19	6·45	17·2	22·05	0·0139
24	7·4	19·9	19·35	0·0134
29	8·15	22·0	17·25	0·0127
34	9·15	24·8	14·45	0·0132
39	9·8	26·6	12·65	0·0127
45	10·65	29·0	10·25	0·0132
51	11·35	31·0	8·25	0·0136
57	11·95	32·7	6·55	0·0139
64	12·6	34·5	4·75	0·0145
71	13·05	35·8	3·45	(0·0151)
80	13·4	36·7	2·55	(0·0150)
91	13·7	—		
101	14·05	—		

Mittel: 0·0135
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0311$
$k_1 =$ **0·0111**
$k_2 = 0{\cdot}0200$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}67$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{14{\cdot}05}{25{\cdot}85} = 0{\cdot}545$	$-0{\cdot}00100$	0·02100	—
ber.:	0·555	$-0{\cdot}00100$	0·02100	2·84

Tabelle 158. $\varkappa = 1{\cdot}18$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	1·3	—	—	—
1·5	2·6	1·55	21·25	0·0611
2	3·7	2·85	19·95	0·0580
2·5	5·0	4·35	18·45	0·0612
3	6·1	5·65	17·15	0·0613
3·5	7·1	6·85	15·95	0·0620
4	8·1	8·0	14·8	0·0625
4·5	8·9	9·0	13·8	0·0624
5	9·6	9·8	13·0	0·0610
5·5	10·35	10·7	12·1	0·0612
6[1]	10·9	11·35	11·45	0·0600
∞	20·45	—	—	—

	μ_∞	ξ_∞	$\varkappa$
gef.:	$\frac{20{\cdot}95}{4{\cdot}15} = 5{\cdot}05$	—	—
ber.:	5·5	$+0{\cdot}00148$	1·22

Mittel: 0·0610
$k_1 + k_2 = 0{\cdot}1405$
$k_1 =$ **0·119**
$k_2 = 0{\cdot}0215$
$\bar{k}_2 = 0{\cdot}72$

[1]) Infolge Eintrittes eines apparatürlichen Gebrechens konnte die kinetische Verfolgung nicht weitergeführt werden.

Tabelle 159. $\varkappa = 1{\cdot}08$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	2·6	—	—	—
1·5	5·1	2·7	21·6	0·102
2	7·2	5·0	19·3	0·100
2·5	9·2	7·15	17·15	0·101
3	11·0	9·05	15·25	0·101
3·5	12·8	11·0	13·3	0·104
4	14·1	12·45	11·85	0·104
4·5	15·4	13·8	10·5	0·104
5	16·4	14·9	9·4	0·103
5·5	17·3	15·9	8·4	0·103
6	18·2	16·85	7·45	0·103
6·5	19·0	17·7	6·6	0·103
7	19·75	18·5	5·8	0·104
8	20·9	19·75	4·55	0·104
9	21·8	20·75	3·55	0·104
10	22·5	21·5	2·8	0·104
11	23·0	22·0	2·3	0·102
12	23·45	22·5	1·8	0·103
14	24·05	23·15	1·15	0·102
16	24·5	23·7	0·6	(0·107)
20	24·9	—		Mittel: 0·103
26	25·2	—		$k_1 + k_2 = 0{\cdot}237$
41	25·3	—		$k_1 = \mathbf{0{\cdot}220}$
				$k_2 = 0{\cdot}017$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}56$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{25{\cdot}3}{1{\cdot}9} = 13{\cdot}3$	+ 0·00213	0·01767	—
ber.:	13·0	+ 0·00200	0·01780	1·08

Tabelle 160. $\varkappa = 1{\cdot}03$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
0·5	1·4	—	—	—
1	5·2	3·9	21·75	(0·143)
1·5	9·3	8·15	17·5	(0·166)
2	12·5	11·45	14·2	0·171
2·5	15·0	14·0	11·65	0·171
3	17·0	16·1	9·55	0·172
3·5	18·7	17·8	7·85	0·171
4	20·1	19·4	6·25	0·175
4·5	21·2	20·4	5·25	0·172
5	22·1	21·35	4·3	0·172
5·5	22·9	22·15	3·5	0·173
6	23·5	22·8	2·85	0·173
6·5	24·0	23·3	2·35	0·173
7	24·4	23·7	1·95	0·172
8	25·0	24·3	1·35	0·171

Tabelle 160 (Fortsetzung).

t	x	$\varkappa \bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa \bar{x}$	k
9	25·4	24·75	0·9	0·171
10	25·7	25·05	0·6	0·172
12	26·0	25·35	0·3	0·175
20	26·1	—		
30	26·0	—		

Mittel: 0·172
$k_1 + k_2 = 0·396$
$k_1 =$ **0·384**
$[k_2 = 0·012]$
k_2 ber. $= 0·024$
$\varkappa$ ber. $= 1·04$

Tabelle 161. $\varkappa = 3·0$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
2	(0·6)	(1·8)	(37·2)	(0·0137)
3	1·1	3·3	35·7	0·0153
4	1·65	4·95	34·05	0·0169
5	2·0	6·0	33·0	0·0162
6	2·5	7·5	31·5	0·0168
8	3·0	9·0	30·0	0·0152
10	3·85	11·55	27·45	0·0161
12	4·35	13·05	25·95	0·0154
14	5·05	15·15	23·85	0·0158
17	5·85	17·55	21·45	0·0158
20	6·65	19·95	19·05	0·0163
24	7·6	22·8	16·2	0·0162
29	8·4	25·2	13·8	0·0158
34	9·2	27·6	11·4	0·0160
39	9·7	29·1	9·9	0·0155
46	10·45	31·35	7·65	0·0156
54	11·0	33·0	6·0	0·0152
77	12·05	36·15	2·85	(0·0149
86	12·5	37·5	1·5	(0·0166
107	13·0	39·0	—	—
130	13·0	—	—	—

Mittel: 0·0158
$k_1 + k_2 = 0·0365$
$k_1 =$ **0·0122**
$k_2 = 0·0243$
$\bar{k}_2 = 0·81$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.:	$\frac{13·0}{26·0} = 0·50$	$-0·00097$	0·01087	—
ber.:	0·50	$-0·00112$	0·01102	3·0

Tabelle 162.

$\varkappa = 1{\cdot}60$.

t	x	$\varkappa x$	$a - \varkappa x$	k
1	0·6	0·95	42·45	(0·0240)
2	2·05	3·3	40·1	(0·0245)
2·5	2·8	4·5	38·9	0·0250
3	3·5	5·6	37·8	0·0252
4	4·9	7·85	35·55	0·0255
5	6·2	9·95	33·45	0·0257
6	7·4	11·85	31·55	0·0257
7	8·6	13·75	29·65	0·0259
8	9·65	14·45	27·95	0·0258
10	11·75	18·8	24·6	0·0262
11	12·65	20·3	23·1	0·0263
12	13·5	21·6	21·8	0·0263
13	14·3	22·9	20·5	0·0262
14	15·0	24·0	19·4	0·0261
15	15·65	25·1	18·3	0·0260
16	16·35	26·2	17·2	0·0261
18	17·45	27·9	15·5	0·0257
20	18·55	29·7	13·7	0·0258
22	19·6	31·4	12·0	0·0260
24	20·5	32·8	10·6	0·0261
26	21·3	34·1	9·3	0·0263
28	21·95	35·2	8·2	0·0264
30	22·45	36·0	7·4	0·0261
33	23·2	37·2	6·2	0·0261
36	23·9	38·3	5·1	0·0263
40	24·7	39·6	3·8	0·0268
45	25·7	41·2	2·2	(0·0292)
55	26·8	42·9	0·5	—
60	26·9	43·2	0·2	—
66	27·2	—	—	—
				Mittel: 0·0261
				$k_1 + k_2 = 0{\cdot}0600$
				$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0375}$
				$k_2 = 0{\cdot}0225$
				$\bar{k}_2 = 0{\cdot}74$

	μ_x	ξ_x	$\varkappa$
gef.	$\frac{27{\cdot}2}{16{\cdot}2} = 1{\cdot}67$	—	—
ber.	1·67	+ 0·00096	1·59

woraus z. B. für $(CH_3COONa) = 0{\cdot}4$, $\bar{k}_1 = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$ anstatt, wie im Mittel gefunden (Tab. 126), $5{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$ folgt.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Natriumacetatzusatz bei von 0·03 verschiedenen J'-Konzentrationen wurde systematisch nicht näher untersucht. Nur für einige, von 0·4 norm. nicht allzu abweichende

Acetatgehalte wurde die Reaktionsgeschwindigkeit unter wechselnden Bedingungen (annähernd) bestimmt und diese im Vergleich gesetzt mit jenen Werten, die sich aus der Annahme ergeben würden, dass die bei $[J'] = 0.03$ norm. für wechselnde Acetatkonzentrationen gegenüber

Tabelle 163.

$\varkappa = 1.10$.

t	x	$\varkappa\bar{x}$	$\bar{a} - \varkappa\bar{x}$	k
1	2.8	—	—	—
1.5	5.3	2.75	17.35	0.128
2	7.5	5.15	14.95	0.128
2.5	9.1	6.9	13.2	0.122
3	10.5	8.45	11.65	0.118
3.5	11.6	9.75	10.35	0.115
4	12.7	10.9	9.2	0.113
4.5	13.6	11.9	8.2	0.111
5	14.4	12.75	7.35	0.109
5.5	15.1	13.55	6.55	0.108
6	15.8	14.3	5.8	0.108
6.5	16.4	14.95	5.15	0.108
7	17.0	15.6	4.5	0.108
7.5	17.5	16.2	3.9	0.110
8	17.95	16.7	3.4	0.110
9	18.75	17.55	2.55	0.112
10	19.3	17.95	2.5	0.107
11	19.8	18.7	1.4	0.116
12	20.25	19.2	0.9	0.123
13	20.6	19.6	0.5	(0.133)
15	21.0	20.1	—	—
21	21.65	—	—	—
25	21.9	—	—	—
35	22.0	—	—	—
				Mittel: 0.114
				$k_1 + k_2 = 0.262$
				$k_1 = 0.238$
				$k_2 = 0.024$
				$\bar{k}_2 = 0.80$

	μ_∞	ξ_∞	$(J_2)_\infty$	$\varkappa$
gef.	$\left(\frac{22.6}{1.3} = 17.4\right)$[1]	+0.00165	0.00820	—
ber.	9.9	+0.00168	0.00817	1.06

0.4 norm. Acetat gefundenen relativen Beschleunigungen bzw. Verzögerungen auch für andere J'-Gehalte zurecht bestünden. Tab. 166 zeigt, wie weit dies der Fall ist. Im übrigen sind diese mehr informativen Versuche im Detail nicht wiedergegeben; es sei nur soviel

[1]) Naturgemäss mit grossen Versuchsfehlern behaftet.

Tabelle 164. $\varkappa = 1\cdot0$.

t	x	$\bar{a}-\bar{x}$	k
1	3·4	—	—
1·5	7·6	18·45	0·178
2	11·1	14·95	0·180
2·5	13·8	12·25	0·178
3	15·8	10·25	0·172
3·5	17·3	8·75	0·165 [1]
4	18·8	7·25	0·165 [1]
4·5	20·0	6·05	0·163 [1]
5	21·4	4·65	0·172
5·5	22·4	3·65	0·176
6	23·0	3·05	0·174
7	23·9	2·15	0·171
8	24·5	1·55	0·167
9	25·0	1·05	0·167
11	25·5	0·55	0·161
15	25·7	—	—
17	25·75	—	—

Mittel: 0·175
$k_1 = \mathbf{0\cdot403}$
k_2 ber. $= 0\cdot0254$
$\varkappa$ ber. $= 1\cdot06$

ξ_∞	$(J_2)_\infty$
+ 0.00209	0·01781

Tabelle 165. $[J'] = 0\cdot03$.

Tabelle Nr.	(CH_3COONa)	$[J'_3]$ Mittel	$[H^\cdot]\cdot10^7$	k_1	$\frac{k_1}{[J'_3]}$	$\frac{k_1[H^\cdot]^{1\cdot50}}{[J'_3]}\cdot10^8$ Einzelwerte	Mittelwerte
—		„Null“	—	—	—	—	1·0 [2]
154		0·00426	7·5	0·0643	15·1	0·98	—
155		0·0086	7·5	0·133	15·6	1·01	
156	2·0	0·0086	35·1	0·0111	1·28	0·84	0·92
157		0·0168	7·5	0·226	13·4	0·87	—
148		0·0209	35·1	0·0221	1·06	0·69	—
—		„Null“	—	—	—	—	1·98 [2]
158		0·00428	7·5	0·119	28·0	1·82	1·84
159		0·00428	35·1	0·0122	2·84	1·87	
160	3·0	0·0086	7·5	0·220	25·6	1·66	—
161		0·0174	7·5	0·384	22·1	1·44	1·43
162		0·0174	35·1	0·0375	2·16	1·42	
—		„Null“	—	—	—	—	4·0 [2]
163		0·00426	7·5	0·238	56·0	3·64	—
164	4·0	0·0085	7·5	0·403	47·5	3·09	—

[1] Die Rührung hatte vorübergehend etwas nachgelassen.
[2] Graphisch extrapoliert.

Tabelle 166.

Versuchsbedingungen H_2O_2	(J_2)	(KJ)	(CH_3COOH)	(CH_3COONa)	$[J_3']$	$[J']$	$[H^{\cdot}]\cdot 10^7$	k_1	Bereich	$\overline{k}_1$ gef.	Bereich	Mittel	Bereich	ber.
0·00195 [1]	0·00963			0·30	0·0041	0·0187	17·3	0·0043	III	$8{\cdot}4\cdot10^{-13}$	—	—	III	$13{\cdot}8\cdot10^{-13}$
0·00983	0·00958			0·35			15·1	0·0077 [2]	III	$12{\cdot}2\cdot10^{-13}$ [2]	—	—	III	$14{\cdot}8\cdot10^{-13}$
	0·00188				0·00081	0·0221		0·0026 [2]	III	$19{\cdot}0\cdot10^{-13}$ [2]				
									IV	$8{\cdot}6\cdot10^{-11}$ [2]				
	0·00380				0·00164	0·0213		0·0048	III	$16{\cdot}1\cdot10^{-13}$				
		0·025							IV	$7{\cdot}8\cdot10^{-11}$				
	0·00567		0·02		0·00244	0·0204		0·0074	III	$15{\cdot}1\cdot10^{-13}$				
									IV	$7{\cdot}4\cdot10^{-11}$				
0·01	0·00664			0·50	0·00287	0·0201	11·3	0·0096	III	$16{\cdot}1\cdot10^{-13}$	III	$16{\cdot}0\cdot10^{-13}$ [3]	III	$17{\cdot}5\cdot10^{-13}$
									IV	$8{\cdot}1\cdot10^{-11}$	IV	$7{\cdot}6\cdot10^{-11}$	IV	$6{\cdot}7\cdot10^{-11}$
	0·00722				0·00311	0·0197		0·010	III	$15{\cdot}1\cdot10^{-13}$				
									IV	$7{\cdot}6\cdot10^{-11}$				
	0·00798				0·00343	0·0194		0·011	III	$14{\cdot}2\cdot10^{-13}$				
									IV	$7{\cdot}3\cdot10^{-11}$				
	0·00570	0·05			0·00247	0·0420		0·003	IV	$6{\cdot}5\cdot10^{-11}$				
0·0025	0·00233		0·01				4·6	0·183	II	$20{\cdot}9\cdot10^{-15}$				
0·005		0·006						0·159	II	$18{\cdot}1\cdot10^{-15}$				
0·01	0·00228		0·015		0·00087	0·00485	6·9	0·086	II	$17{\cdot}2\cdot10^{-15}$	II	$18{\cdot}8\cdot10^{-15}$	II	$18{\cdot}8\cdot10^{-15}$
			0·02				9·7	0·062	II	$18{\cdot}9\cdot10^{-15}$				
		0·009			0·00095	0·00755		0·096	II	$19{\cdot}0\cdot10^{-15}$				
0·005	0·00233	0·011	0·01	0·66	0·00097	0·00940	4·6	0·088	III	$23{\cdot}7\cdot10^{-13}$				
		0·016			0·00099	0·0139		0·050	III	$24{\cdot}5\cdot10^{-13}$				
		0·021			0·00101	0·0183		0·026	III	$22{\cdot}1\cdot10^{-13}$				
			0·01				4·6	0·056	III	$23{\cdot}1\cdot10^{-13}$				
									IV	$9{\cdot}8\cdot10^{-11}$	III	$23{\cdot}4\cdot10^{-13}$	III	$21{\cdot}4\cdot10^{-13}$
	0·00950	0·03	0·02		0·00415	0·0233	9·1	0·018	III	$20{\cdot}2\cdot10^{-13}$	IV	$8{\cdot}0\cdot10^{-11}$	IV	$8{\cdot}2\cdot10^{-11}$
0·01									IV	$8{\cdot}4\cdot10^{-11}$				
			0·04				18·2	0·006	III	$20{\cdot}3\cdot10^{-13}$				
									IV	$8{\cdot}7\cdot10^{-11}$				
	0·0186	0·0615	0·01		0·00805	0·0465	4·6	0·049	IV	$7{\cdot}3\cdot10^{-11}$				
			0·04				18·2	0·005	IV	$8{\cdot}8\cdot10^{-11}$				

[1] Vgl. E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie, **14** (1908), 594.
[2] Dürfte etwas zu hoch sein.
[3] Die Mittelbildung ist allerdings hier erheblich unsicher.

bemerkt, dass hier der Reaktionsverlauf nicht an der Hand des entwickelten Sauerstoffs, sondern nach der S. 4 angeführten Untersuchungsmethode durch Titration des jeweils vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds und Jods verfolgt wurde; die (annähernde) Bestimmung der Geschwindigkeit geschah bei tunlichster Ausgleichung der Titrationsunebenheiten unter Bewertung des auf die H_2O_2-J'-Reaktion entfallenden Reaktionsanteils.

XII. Tabellarische Zusammenstellung.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 167 (S. 162—165) zusammengestellt; so weit dieselben durch die erörterten Beziehungen umfasst werden, sind neben den gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 auch die berechneten verzeichnet. Aus jenen Messungen, welche weiterhin zu einer unabhängigen Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 der H_2O_2-J'-Reaktion führten, wurde $\bar{k}_2 = \frac{k_2}{[J']}$ berechnet, und hierfür als Gesamtmittel aus 64 Bestimmungen

$$\bar{k}_2 = 0{\cdot}785$$

gefunden (vgl. S. 26); dieses deckt sich (zufälligerweise) völlig mit dem Mittel aus jenen (16) Zahlen, die die meiste Gewähr für Sicherheit bieten $\left(\frac{k_1}{k_2} = 1;\ 1{\cdot}9 < \varkappa < 2{\cdot}1;\ \text{in Tab. 167 fettgedruckt}\right)$.

Die gesamten, in der Tabelle aufgenommenen (141) Versuche erstreckten sich über ein erhebliches Intervall; es variierte

	im Verhältnis	bzw.[1]) im Verhältnis
$[H_2O_2]$	1 : 115	—
$[J'_3]$	1 : 200	1 : 4000
$[J']$	1 : 150	1 : 1600
$[H^{\cdot}]$	1 : 135	—
(CH_3COONa) .	1 : 400	—
k_1	1 : 2600	—
$\frac{(H_2O_2)_0}{(H_2O_2)_J}$ . . .	1 : 75000	1 : 500000

[1]) Unter Berücksichtigung auch jenes Gebietes, das jenseits des durch die formulierten Beziehungen umschlossenen Bereiches (s. Tab. 126) gelegen ist (in Tab. 167 durch zwei Horizontalstriche geschieden).

XIII. Allgemeiner Reaktionsverlauf.

Nach dem Vorhergehenden ist das allgemeine Zeitgesetz der Reaktion

$$H_2O_2 + J_2 \rightarrow H_2O + 2J' + 2H^{\cdot} \qquad (1)$$

bei Gegenwart von überschüssigem (0·4 norm.) Acetat in weitem Umfange gegeben durch die simultanen Differentialgleichungen (25° C.)

$$\frac{dx_1}{dt} = \bar{k}_1 \frac{(a - x_1 - x_2)[J_3']_t}{[J']_t^{-p}\left(K_E \frac{c + x_1 - x_2}{\alpha' d}\right)^{1\cdot50 - 0\cdot50\, e^{-402\cdot5 [J']_t}}}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \bar{k}_2 (a - x_1 - x_2)[J']_t,$$

wo für p die in Tab. 126 angeführten, für die einzelnen Bereiche gültigen Potenzen, für $\bar{k}_1$ die bezüglichen Zahlenwerte, für $[J']_t$ und $[J_3']_t$ die aus dem Trijodiongleichgewicht und aus dem zur Zeit t vorhandenen Gesamtgehalte an Jodid $(c + x_1 - x_2)$ und Jod $(b - x_1 + x_2)$ nach den Gleichungen S. 33 sich ergebenden Momentankonzentrationen einzusetzen sind; $K_E = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$; $\bar{k}_2 = 0{\cdot}78$.

Diesen Gleichungen entsprechend verläuft die $H_2O_2 - J_2$-Reaktion an sich in bezug auf $H^{\cdot}$ und J' negativ autokatalytisch, im — prinzipiell unvermeidlichen — Verein mit der $H_2O_2 - J'$-Reaktion in bezug auf Jod positiv autokatalytisch[1]), in bezug auf $H^{\cdot}$ und J' je nach den Versuchsbedingungen, d. h. je nachdem $x_1 > $ oder $< x_2$, negativ oder positiv autokatalytisch. Andererseits verläuft die Reaktion

$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \rightarrow 2H_2O + J_2 \qquad (2)$$

— abgesehen von ihrer, nicht eigentlich wesenszugehörigen katalytischen Beschleunigung durch $H^{\cdot}$-Ionen[2]) — an sich unkatalytisch, im — prinzipiell unvermeidlichen — Vereine mit der $H_2O_2 - J_2$-Reaktion in bezug auf J' positiv autokatalytisch[1]). Jede der entgegenlaufenden Reaktionen schafft automatisch jene Verhältnisse, die den Ablauf des Konkurrenten begünstigen. Ein anderer Ausdruck hierfür ist die automatische (asymptotische) Annäherung von $m = \frac{k_1}{k_2}$, sei es abnehmend $(x_1 > x_2)$, sei es zunehmend $(x_1 < x_2)$, an 1·0 bzw. von $\varkappa$ an 2·0.

---

[1]) Verminderte Geschwindigkeitsabnahme — verglichen mit normalen Umsetzungsverhältnissen — wird hier als positive Autokatalyse angesprochen.

[2]) Magnanini, Gazetta Chimica italiana **21**, 476 (1891); J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

Tabelle 167 [1]).

Tabelle Nr.	(CH_3COONa)	$[H_2O_2]$	$[J_3']$	$[H^\cdot]\cdot 10^7$	$[J']$	k_1 gef.	k_1 ber.	k_2	$\bar{k}_2$	$\frac{(H_2O_2)_0}{(H_2O_2)_J}$	$\varkappa$
84 I	0·40	0·00066	0·000102	27·1	0·000144	0·67 [2])	—	0·00011	—	6000	1·00
84 II	0·40	0·00074	0·000102	81·3	0·000144	0·21 [2])	—	0·00011	—	2000	1·00
84 III	0·40	0·00087	0·000205	27·1	0·000284	0·35 [2])	—	0·00022	—	1600	1·00
84 IV	0·40	0·00096	0·000205	81·3	0·000284	0·118 [2])	—	0·00022	—	540	1·00
118	0·40	0·00058	0·00041	27·1	0·000565	0·306	0·251	0·00044	—	700	1·00
86	0·40	0·00069	0·00084	13·55	0·001095	0·35* [3])	0·37	0·00086	—	400	1·00
88	0·40	0·00097	0·00081	81·3	0·00110	0·0426*	0·0453	0·00086	—	50	1·02
85	0·40	0·00070	0·00082	6·77	0·00112	0·795*	0·77	0·00088	—	900	1·00
87	0·40	0·00088	0·00086	27·1	0·00114	0·163*	0·147	0·00090	—	180	1·01
28	0·40	0·00131	0·00128	8·13	0·00198	0·244	0·230	0·00155	—	157	1·01
44	0·40	0·00371	0·00129	40·6	0·00198	0·034	0·030	0·00155	—	22	1·05
22	0·40	0·00111	0·00128	4·06	0·00199	0·55	0·54	0·00155	—	350	1·00
48	0·40	0·00665	0·00147	81·3	0·00199	0·0136	0·0133	0·00155	—	8·7	1·11
90	0·40	0·00101	0·00167	13·55	0·00217	0·213*	0·222	0·0017	—	125	1·01
91	0·40	0·00130	0·00169	81·3	0·00215	0·0222*	0·0231	0·0017	—	13	1·07
92	0·40	0·00076	0·00161	4·06	0·00222	0·61	0·59	0·0017	—	350	1·00
89	0·40	0·00116	0·00161	6·77	0·00222	0·525*	0·48	0·0017	—	300	1·00
32	0·40	0·00081	0·00161	13·55	0·00222	0·137	0·123	0·0017	—	81	1·01
119	0·40	0·00097	0·00153	40·6	0·00278	0·38	0·42	0·0022	—	173	1·01
23	0·40	0·00114	0·00128	4·06	0·00304	0·30	0·30	0·0024	—	125	1·01
29	0·40	0·00126	0·00128	8·13	0·00304	0·136	0·121	0·0024	—	57	1·02
36	0·40	0·00335	0·00130	16·3	0·00302	0·053	0·050	0·0024	—	22	1·05
45	0·40	0·00830	0·00129	40·6	0·00303	0·0134	0·0138	0·0024	—	5·1	1·2
49	0·40	0·00530	0·00130	81·3	0·00302	0·0060	0·0056	0·0024	—	2·5	1·40
93	0·40	0·00072	0·00161	2·7	0·00316	0·648	0·635	0·0025	—	260	1·00
94	0·40	0·00093	0·00161	3·38	0·00316	0·437	0·463	0·0025	—	175	1·01
95	0·40	0·00099	0·00163	4·05	0·00313	0·352	0·378	0·0025	—	147	1·01
96	0·40	0·00100	0·00165	6·77	0·00312	0·171	0·193	0·0025	—	70	1·01
97	0·40	0·00107	0·00164	10·15	0·00313	0·113	0·111	0·0025	—	45	1·02
102	0·40	0·00075	0·00254	13·55	0·00318	0·177*	0·183	0·0025	—	70	1·01
33	0·40	0·00100	0·00158	13·55	0·00320	0·0745	0·0683	0·0025	—	30	1·03
40	0·40	0·00101	0·00161	27·1	0·00316	0·0337	0·0274	0·0033	1·04	10	1·1
103	0·40	0·00075	0·00258	40·6	0·00315	0·043*	0·043	0·0023	(0·73)	19	1·06
98	0·40	0·00093	0·00162	52·2	0·00315	0·0115	0·0110	0·0025	—	4·6	1·22
99	0·40	0·01685	0·00162	67·7	0·00315	0·0078	0·0080	0·0025	—	2·9	1·35
104	0·40	0·00075	0·00258	81·3	0·00315	0·0168*	0·0168	0·0025	0·79	6·7	1·15
100	0·40	0·0453	0·00166	95	0·00311	0·0049	0·0054	0·0025	—	2·0	1·5
101	0·40	0·0408	0·00162	190	0·00315	0·00198	0·00199	0·00198	**0·63**	1·0	2·0
117	0·40	0·00125	0·00340	27·1	0·00420	0·0580*	0·0580	0·0027	(0·64)	21·5	1·05
105	0·40	0·00056	0·00331	3·38	0·00426	0·80	0·74	0·0033	—	242	1·00
62	0·40	0·00115	0·00344	13·55	0·00414	0·114	0·118	0·0032	—	36	1·03

104	0·40	0·00075	0·00258	81·3	0·00315	0·0168*	0·0168	0·0025	0·79	6·7	1·15
100	0·40	0·0453	0·00166	95	0·00311	0·0049	0·0054	0·0025	—	2·0	1·5
101	0·40	0·0408	0·00162	190	0·00315	0·00198	0·00199	0·00198	**0·63**	1·0	2·0
117	0·40	0·00125	0·00340	27·1	0·00420	0·0580*	0·0580	0·0027	(0·64)	21·5	1·05
105	0·40	0·00056	0·00331	3·38	0·00426	0·80	0·74	0·0033	—	242	1·00
62	0·40	0·00115	0·00344	13·55	0·00414	0·114	0·118	0·0032	—	36	1·03
58	0·40	0·00097	0·00420	6·77	0·00520	0·295	0·299	0·0041	—	72	1·01
120	0·40	0·00081	0·00448	6·77	0·00492	0·327	0·334	0·0039	—	84	1·01
11	0·40	0·00125	0·00512	81·3	0·00610	0·0074	0·0082	0·0054	—	1·4	1·7
54	0·40	0·00046	0·00496	3·38	0·00625	0·74	0·77	0·0049	—	150	1·01
24	0·40	0·00132	0·00127	4·06	0·00633	0·124	0·145	0·005	—	25	1·04
30	0·40	0·00138	0·00127	8·13	0·00635	0·054	0·052	0·005	—	10	1·1
63	0·40	0·000778	0·00490	13·55	0·00632	0·097	0·097	0·005	—	19	1·05
37	0·40	0·00391	0·00127	16·3	0·00633	0·0186	0·0190	0·0056	—	3·3	1·3
46	0·40	0·0225	0·00120	40·6	0·00639	0·0046	0·0046	0·0046	**0·73**	1·0	2·0
10	0·40	0·0230	0·00127	81·3	0·00632	0·00186	0·00183	0·0050	—	0·37	3·7
121	0·40	0·00111	0·00522	6·77	0·00673	0·265	0·255	0·0053	—	50	1·02
106	0·40	0·00088	0·00160	2·03	0·00780	0·295	0·354	0·0061	—	48	1·02
107	0·40	0·00099	0·00163	4·06	0·00777	(0·10)	0·131	0·0061	—	17	1·07
108	0·40	0·00104	0·00157	8·13	0·00783	0·037	0·044	0·0071	0·90	5·0	1·2
38	0·40	0·00134	0·00154	16·3	0·00785	0·0150	0·0153	0·0075	0·95	2·0	1·5
41	0·40	0·0144	0·00154	27·1	0·00785	0·0065[4]	0·0072	0·0065	**0·83**	1·0	2·0
42	0·40	0·0528	0·00154	27·1	0·00785	0·0063[4]	0·0072	0·0063	**0·80**	1·0	2·0
64	0·40	0·00104	0·00657	13·55	0·00830	0·0855	0·077	0·0050	(0·60)	17	1·06
55	0·40	0·00061	0·00820	3·38	0·0102	(0·60)	0·54	0·0080	—	75	1·01
25	0·40	0·00136	0·00129	4·06	0·0100	0·067	0·067	0·0078	—	8·5	1·12
109	0·40	0·00164	0·00820	6·77	0·0102	0·199	0·190	0·008	(0·78)	25	1·04
59	0·40	0·00114	0·00803	6·77	0·0104	0·173	0·181	0·0082	—	21	1·05
31	0·40	0·00180	0·00131	8·13	0·0099	0·024	0·024	0·0078	—	3	1·33
39	0·40	0·00558	0·00131	16·3	0·0099	0·0082	0·0086	0·0081	**0·81**	1	2·0
68	0·40	0·00325	0·00830	27·1	0·0101	0·0251	0·0248	0·0106	1·04	2·4	1·42
122	0·40	0·00332	0·00807	27·1	0·0104	0·0227	0·0229	0·0079	0·76	2·9	1·35
47	0·40	0·0279	0·00130	40·6	0·00993	0·00216	0·00218	0·0086	—	0·25	5
50	0·40	0·0319	0·00132	81·3	0·00990	(0·0009)	0·00078	0·0078	—	0·11	9

[1]) In den Rubriken für k_2 und x sind teils die gefundenen (d. i. für x die die Konstanz der monomolekularen Reaktionsgleichung bedingenden), teils die berechneten Werte, für $\frac{(H_2O_2)_0}{(H_2O_2)_J}$ nur die letzteren eingetragen, unter $\bar{k}_2$ jedoch bloss die aus den gefundenen k_2-Werten abgeleiteten Zahlen; diese sind dort, wo $x < 1·1$, — weil unter diesen Umständen weniger zuverlässig — geklammert und in die Mittelberechnung nicht mit einbezogen.

[2]) Ermittelt aus der betreffenden Formel S. 129 für $x = 0$.

[3]) Siehe S. 112. [4]) Eher etwas höher, wie sich insbesondere unter Berücksichtigung der Anfangswerte der Tab. 43 ergibt.

Tabelle 167 (Fortsetzung).

Tabelle Nr.	(CH_3COONa)	$[H_2O_2]$	$[J_3']$	$[H^{\cdot}]\cdot 10^7$	$[J']$	k_1 gef.	k_1 ber.	k_2	$\bar{k}_2$	$\frac{(H_2O_2)_0}{(H_2O_2)_J}$	z
123	0·40	0·00309	0·00730	27·1	0·0112	0·0165	0·0185	0·0123	1·1	1·3	1·75
60	0·40	0·00124	0·0133	6·77	0·0158	0·153	0·145	0·012	(0·76)	12·8	1·08
34	0·40	0·00637	0·00157	13·55	0·0152	0·0064	0·0064	0·0148	—	0·43	3·3
65	0·40	0·00128	0·01295	13·55	0·0161	0·059	0·048	0·0100	0·62	5·9	1·17
110	0·40	0·00281	0·0130	27·1	0·0161	0·0185	0·0170	0·0140	0·87	1·33	1·75
69	0·40	0·00315	0·0130	27·1	0·0161	0·0172	0·0170	0·0129	0·80	1·33	1·75
124	0·40	0·00535	0·00552	20·3	0·0202	0·0074	0·0071	0·0147	0·73	0·5	3·0
73	0·40	0·00074	0·0209	2·03	0·0298	0·48	0·44	0·023	—	20	1·05
74	0·40	0·000986	0·0209	2·71	0·0298	0·325	0·29	0·023	—	14	1·07
141	0·80	0·00241	0·0209	3·55	0·0298	0·309	0·312	0·023	—	13·5	1·02
146	2·0	0·00308	0·0209	3·98	0·0298	0·57	—	0·023	—	25	1·04
26	0·40	0·00162	0·0209	4·06	0·0298	0·18	0·158	0·027	0·90	6·7	1·15
147	2·0	0·00482	0·0209	4·54	0·0298	0·475	—	0·025	(0·84)	19	1·05
149	2·1	0·00352	0·0209	4·57	0·0298	0·495	—	0·020	(0·67)	25	1·04
145	1·65	0·00348	0·0209	5·02	0·0298	0·309	—	0·022	(0·74)	14	1·07
75	0·40	0·00157	0·0209	5·42	0·0298	0·121	0·102	0·024	0·80	5	1·2
13	0·40	0·00183	0·0209	6·77	0·0298	0·086	0·073	0·021	0·72	4	1·25
12	0·40	0·00460	0·00512	6·77	0·0301	0·0201	0·0179	0·0221	**0·74**	0·91	2·1
144	1·0	0·00500	0·0209	6·82	0·0298	0·137	0·139	0·024	0·81	5·7	1·18
154	2·0	0·00336	0·00426	7·5	0·0301	0·0643	0·0625	0·019	0·64	3·4	1·3
155	2·0	0·00283	0·00850	7·5	0·0304	0·133	0·124	0·027	0·89	5	1·2
156	2·0	0·00240	0·0168	7·5	0·0304	0·226	0·245	0·022	0·73	10	1·1
158	3·0	0·00215	0·00426	7·5	0·0301	0·119	—	0·0215	0·72	5·5	1·18
159	3·0	0·00234	0·0086	7·5	0·0303	0·220	—	0·017	(0·56)	13	1·08
160	3·0	0·00234	0·0174	7·5	0·0305	0·384	—	0·024	—	16	1·03
164	4·0	0·00229	0·0085	7·5	0·0304	0·403	—	0·025	—	16	1·06
163	4·0	0·00204	0·00426	7·5	0·0301	0·238	(0·268)	0·024	0·80	10	1·10
136	0·01	0·00309	0·0209	8·0	0·0298	0·0263	0·0266	0·0237	**0·80**	1·1	1·9
137	0·10	0·00352	0·0209	8·04	0·0298	0·0366	0·0348	0·0279	0·94	1·3	1·75
140	0·70	0·00450	0·0209	8·7	0·0298	0·0743	0·0740	0·0216	0·73	3·4	1·29
138	0·10	0·00496	0·0209	10·3	0·0298	0·0245	0·0240	0·0211	0·71	1·16	1·86
150	4·0	0·00332	0·0209	11·35	0·0298	0·414	—	0·023	—	18	1·06
76	0·40	0·00424	0·0209	11·8	0·0298	0·0336	0·0315	0·0235	0·79	1·43	1·7
142	0·80	0·00522	0·0209	11·8	0·0298	0·0515	0·0515	0·0256	0·86	2	1·5
35	0·40	0·00358	0·0209	13·55	0·0298	0·0264	0·0260	0·0264	**0·89**	1	2·0
139	0·10	0·00401	0·0209	14·95	0·0298	0·0134	0·0137	0·0211	0·71	0·63	2·58
143	0·80	0·00422	0·0209	15·0	0·0298	0·0354	0·0358	0·0231	0·78	1·53	1·65
77	0·40	0·00453	0·0209	15·1	0·0298	0·0240	0·0220	0·0220	**0·74**	1·09	1·9
78	0·40	0·00512	0·0209	20·3	0·0298	0·0139	0·0140	0·0195	0·66	0·71	2·4

143	0·80	0·00422	0·0209	15·0	0·0298	0·0354	0·0358	0·0231	0·78	1·53	1·65
77	0·40	0·00453	0·0209	15·1	0·0298	0·0240	0·0220	0·0220	**0·74**	1·09	1·9
78	0·40	0·00512	0·0209	20·3	0·0298	0·0139	0·0140	0·0195	0·66	0·71	2·4
151	4·0	0·00347	0·0209	22·7	0·0298	0·131	—	0·023	0·77	5·7	1·17
43	0·40	0·00538	0·0209	27·1	0·0298	0·0091	0·0091	0·0199	0·67	0·46	3·2
70	0·40	0·00447	0·0259	27·1	0·0307	0·0117	0·0110	0·0258	0·84	0·45	3·2
79	0·40	0·00546	0·0209	33·8	0·0298	0·0066	0·0065	0·0210	0·70	0·31	4·2
148	2·0	0·00320	0·0209	35·1	0·0298	0·0221	—	0·0221	**0·74**	1·0	2·0
157	2·0	0·00346	0·0087	35·1	0·0302	0·0111	0·0125	0·0200	0·67	0·55	2·8
162	3·0	0·00382	0·0174	35·1	0·0305	0·0375	—	0·0225	0·74	1·67	1·6
161	3·0	0·00334	0·00430	35·1	0·0300	0·0122	(0·0138)	0·0243	0·81	0·50	3·0
80	0·40	0·00589	0·0209	67·7	0·0298	0·0023	0·0023	0·0226	0·76	0·10	11
152	4·0	0·00459	0·0209	78·5	0·0298	0·0194	—	0·0214	**0·72**	0·91	2·1
81	0·40	0·00565	0·0209	101·5	0·0298	0·0013	0·00126	0·023	—	0·06	18
82	0·40	0·00610	0·0209	271	0·0298	0·0003	0·00029	0·023	—	0·012	78
5	0·40	0·00393	—	„neutral“	0·0447	0·0372	0·0350	0·0372	**0·83**	1·0	2·0
4	0·40	0·00272	—	„	0·0447	0·0372	0·0350	0·0372	**0·83**	1·0	2·0
3	0·40	0·00269	—	„	0·0447	0·0378	0·0350	0·0378	**0·85**	1·0	2·0
66	0·40	0·00261	0·0399	13·55	0·0465	0·0325	0·0315	0·0325	**0·70**	1·0	2·0
61	0·40	0·00225	0·0397	6·77	0·0467	0·096	0·090	0·035	0·75	2·74	1·36
27	0·40	0·00430	0·0210	4·06	0·0597	0·075	0·070	0·050	0·84	1·49	1·67
14	0·40	0·00560	0·0210	6·77	0·0597	0·036	0·036	0·047	0·79	0·77	2·3
15	0·40	0·00245	0·0550	6·77	0·0612	0·094	0·094	0·042	0·69	2·2	1·45
7	0·40	0·01544	—	„neutral“	0·0865	0·071	0·068	0·071	0·83	1·0	2·0
71	0·40	0·00427	0·0805	27·1	0·0875	0·011	0·0119	0·068	—	0·16	12·7
56	0·40	0·00094	0·0793	3·38	0·0905	0·240	0·260	0·071	—	3·4	1·16
111	0·40	0·00166	0·0206	2·03	0·1235	0·1077	—	0·1023	**0·83**	1·05	1·95
112	0·40	0·00213	0·106	2·03	0·118	0·332	—	0·116	1·0	2·86	1·35
57	0·40	0·00118	0·122	3·38	0·125	0·223	—	0·083	0·66	2·7	1·37
16	0·40	0·00480	0·0206	4·06	0·1235	0·029	—	0·097	—	0·3	4·3
17	0·40	0·00328	0·0415	4·06	0·122	0·0575	—	0·084	0·69	0·68	2·45
18	0·40	0·00177	0·0814	4·06	0·1215	0·1165	—	0·091	0·75	1·28	1·76
19	0·40	0·00505	0·0206	6·77	0·1235	0·0108	—	0·097	—	0·11	10
20	0·40	0·00316	0·120	6·77	0·126	0·065	—	0·085	0·67	0·77	2·3
67	0·40	0·00333	0·123	13·55	0·1245	0·020	—	0·094	0·75	0·21	5·75
113	0·40	0·00317	0·401	6·77	0·233	0·04	—	0·189	0·81	0·21	5·3
114	0·40	0·00583	0·401	13·55	0·233	0·01	—	0·183	—	0·05	19

Mittel der fettgedruckten Zahlen **0·785**
„ „ sonstigen Zahlen . . 0·785
Gesamtmittel 0·785

Dieser Grenzfall ($m = 1{\cdot}0$, $\varkappa = 2{\cdot}0$) (Jodjodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds) soll in einer gesonderten Notiz[1]) noch kurz behandelt werden.

Die genannten Verhältnisse bedingen, dass die Menge ausgeschiedenen Jods, an der die $H_2O_2 - J'$-Reaktion im allgemeinen verfolgt wird, prinzipiell kein exaktes und auch praktisch dann kein zulässiges Mass ihres Fortschrittes ist, wenn der Umfang der $H_2O_2 - J_2$-Reaktion nicht verschwindend ist. Dies wird mit fortschreitender $H_2O_2 - HJ$-Reaktion speziell dann der Fall sein, wenn es bis zum Aufbrauche eines der H_2O_2-Partner zu kommen vermag, wobei ersichtlicherweise gegen Reaktionsende die Jodreaktion — unter Sauerstoffentbindung — leicht einen erheblichen Umfang annehmen kann, was — unbeschadet der Berücksichtigung des Trijodiongleichgewichts — ein scheinbares Absinken der k_2-Konstante zur Folge haben muss. Dies ist in der Tat vielfach beobachtet, meines Wissens aber bis nun nicht ausreichend gedeutet worden. Die Bedingungen, unter denen dies im besonderen Masse der Fall sein wird, sind der hier untersuchten Kinetik zu entnehmen (Säure + Neutralsalz, kleine J'-Gehalte usw.). Und es entbehrt im übrigen nicht eines gewissen Interesses, dass diese vieldiskutierte[2]) und auch historisch wichtige Reaktion, die auch mancherlei zu den Grundlagen der chemischen Kinetik beigetragen hat, in ihrer Gesamtheit sehr viel komplizierter ist oder wenigstens sein kann als von vornherein anzunehmen war[3]).

Für die Integration obiger Differentialgleichungen — die natürlich nur zu einer anderen Form der gewählten Darstellungsart führt, was in Anbetracht des Charakters dieser letzteren hier besonders angemerkt sei, — können Vereinfachungen platzgreifen. Zunächst kann für $[J']_t$ und $[J_3']_t$ an Stelle der Einführung des Trijodiongleichgewichtes leicht durch Interpolation eine lineare Beziehung

$$[J']_t = \alpha([KJ]_0 + \sigma\xi); \quad [J_3']_t = \alpha([KJ_3]_0 - \tau\xi)$$

treten, wo sich σ und τ aus der Gleichgewichtslage etwa zu Anfang ($\alpha[KJ]_0$, $\alpha[KJ_3]_0$), Mitte und Ende der Reaktion ergeben[1]); $\xi = x_1 - x_2$.

---

[1]) Vergl. die in den Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien demnächst erscheinenden „Katalytischen Studien, VII".

[2]) Harcourt u. Esson, Phil. Trans. **157**, 117 (1867); Noyes u. Scott, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895); **19**, 692 (1896); J. Brode, loc. cit.; vgl. auch Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 208 (1904).

[3]) Vgl. diesbezüglich auch die „Anmerkung während der Korrektur", S. 3.

Für $\varkappa = 1$ reduziert sich die Rechnung auf die Behandlung der ersten Differentialgleichung. Lässt sich, wie stets im folgenden, $[H^\cdot]$ hinreichend nahe durch einen Mittelwert $[H^\cdot]_m$ ersetzen, so dass praktisch also bloss H_2O_2, Jod und Jodid veränderlich sind, so wird

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{\bar{k}_1}{\alpha^{-p-1}[H^\cdot]_m^{-q}} \cdot \frac{(a-x)\left([KJ_3]_0 - \frac{\tau x}{r}\right)}{\left([KJ]_0 + \frac{\sigma x}{r}\right)^{-p}} = K\frac{(a-x)(b'-x)}{(c'+x)^{-p}},$$

wo r wieder der Umrechnungsfaktor von $\mathrm{Mol}/_l$ auf ccm Gas (x) pro Reaktionsvolum bedeutet, und

$$b' = \frac{[KJ_3]_0\, r}{\tau}, \quad c' = \frac{[KJ]_0\, r}{\sigma}, \quad K = \frac{\bar{k}_1}{[H^\cdot]_m^{-q}} \cdot \left(\frac{r}{\alpha}\right)^{-p-1} \frac{\tau}{\sigma^{-p}}.$$

q ist im allgemeinen variabel, also K keine Konstante; diesfalls geschah die Ausrechnung so, dass aus dem jeweils pro Intervall durch Integration ermittelten K-Werte die Potenz $-q$ berechnet und deren Verlauf mit der nach Formel S. 117 berechneten Potenz verglichen wurde. Diese Vereinfachung gestattet die Integration leicht auszuführen; sie führt zwischen x, t und x_1, t_1 zu den Ausdrücken

für den Bereich I ($p = -4$):

$$\left[\frac{(c'+b')^4}{a-b'} \ln \frac{b'}{b'-x} - \frac{(c'+a)^4}{a-b'} \ln \frac{a}{a-x} + Ax + Bx^2 + \frac{x^3}{3}\right]_{x_1}^{x} = K(t-t_1),$$

wo

$$A = a^2 + ab' + b'^2 + 6c'^2 + 4ac' + 4b'c'$$

und

$$B = 2c' + \frac{a}{2} + \frac{b'}{2};$$

für den Bereich II ($p = -3$):

$$\left[\frac{(c'+b')^3}{a-b'} \ln \frac{b'}{b'-x} - \frac{(c'+a)^3}{a-b'} \ln \frac{a}{a-x} + (3c' + a + b')x + \frac{x^2}{2}\right]_{x_1}^{x} = K(t-t_1).$$

In Tab. 168 finden sich — in Ergänzung der Tabellen 24, 28, 29,

---

1) Die Beziehung $\sigma - \tau = 1$ ist dort nicht erfüllt, wo wohl für die Integration, nicht aber gleichzeitig auch für die Bewertung der Konzentration x_2 gegenüber x_1 vernachlässigt wurde.

Tabelle 168.

Tabelle 28		Tabelle 44		Tabelle 29		Tabelle 97		Tabelle 36		Tabelle 24	
x	$-q$	x	$-q$	x	$-q$	x	$-q$	x	$-q$	x	$-q_m = 1.47$ [1] K_{II} [2]
1·35	1·30	2·6	1·35	0·5	—	0·6	—	1·65	1·36	0·95	—
3·05	1·33	6·0	1·35	1·5	1·38	1·7	1·36	2·65	1·39	1·8	782
4·45	1·33	10·1	1·38	2·4	1·39	2·35	1·38	3·7	1·40	2·65	835
5·65	1·37	13·45	1·39	3·2	1·39	3·0	(1·41)	4·55	1·40	3·4	780
6·75	1·36	17·2	1·40	4·0	1·41	4·0	1·40	5·45	1·42	4·05	852
7·65	1·36	21·6	1·41	4·7	1·40	4·85	1·40	7·15	1·42	4·75	890
8·4	1·36	24·9	1·41	5·35	1·42	5·6	1·40	8·55	1·43	5·3	810
9·0	1·34			6·05	1·43	6·25	1·41	9·75	1·43	6·35	918
10·1				7·0	1·41	6·8	1·41	10·8	1·43	7·2	920
11·05	1·38			7·95	1·43	7·35	1·42	12·6	1·44	8·0	947
11·8	1·39			8·8	(1·45)	8·5	1·42	13·4	1·44	8·6	942
12·35	1·38			9·4	1·43	9·15	1·43	14·9	1·45	9·2	979
12·85	1·40			9·9	1·43	10·05	1·44	16·7	1·45	10·25	989
13·5	1·38			10·35	1·43	10·55	1·42			11·05	1016
				11·1	1·43	11·15	1·44			11·7	1030
				11·95	1·44					12·45	1050
				12·7	1·46					13·15	1108
				13·25	1·46					13·8	1150
										14·2	1180
	$-q_{ber.} =$ 1·275 bis 1·373		$-q_{ber.} =$ 1·275 bis 1·408		$-q_{ber.} =$ 1·353 bis 1·430		$-q_{ber.} =$ 1·358 bis 1·411		$-q_{ber.} =$ 1·353 bis 1·426	Mittel [3]: 850	
										$\bar{k}_{1_{II}} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-17} \cdot K_{II} = 13{\cdot}6 \cdot 10^{-15}$ [4]	

[1] $-q_{ber.}$ liegt zwischen 1·46 und 1·48.

[2] $t_1 = 1'$.

[3] Über etwa die erste Reaktionshälfte; der weitere Anstieg der Konstante liegt in der durch die Art der Berechnung gegebenen Richtung.

[4] Vgl. Tabelle 126.

36, 44, 97, — die hiernach berechneten Versuche zusammengestellt; die hierzu gehörigen numerischen Werte vereinigt Tab. 169.

Für $\varkappa > 1$ gibt Division den beiden Differentialgleichungen S. 161 zunächst den Zusammenhang zwischen x_2 und x_1. Wir führen die Rechnung beispielsweise an den beiden, sich nur in der $H^{\cdot}$-Konzentration unterscheidenden Versuchen der Tab. 31 und 47 durch, die für $[H^{\cdot}]$ und q die Bildung eines geeigneten Mittelwertes ($[H^{\cdot}]_m$, q_m) zulassen, und ersetzen ausserdem noch für Reaktion (2) die variable J'-Konzentration durch einen Durchschnittswert ($[J']_m$), wodurch sich die Integration wesentlich vereinfacht, ohne dass das allgemeine Re-

Tabelle 169.

Tabelle Nr.	Bereich	$\mathfrak{r} \cdot 10^{-4}$	σ	τ	$[H^{\cdot}]_m \cdot 10^7$	b'	c'
28	I	1·15	1·10	0·10	4·43	154·0	21·65
44	I	1·165	1·05	0·13	41·2	120·0	22·8
29	I	1·17	1·22	0·22	8·56	70·8	30·4
97	I	1·15	1·20	0·20	10·5	99·0	31·5
36	I	1·19	1·22	0·22	16·8	72·6	30·85
24	II	1·16	1·27	0·40	4·47	38·9	60·8

aktionsbild merklich verwischt würde. Dann ergibt sich der gewünschte Zusammenhang durch Integration der Differentialgleichung

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{d\xi}{dx_2} + 1 = L\,\frac{b' - \xi}{(c' + \xi)^2}\ ^{1)},$$

wo $L = \dfrac{\bar{k}_1 \mathfrak{r}\, r}{\bar{k}_2 [H^{\cdot}]_m^{-q_m} [J']_m\, \sigma^2 \alpha^2}$ und die übrigen Bezeichnungen die S. 166 und 167 angeführte Bedeutung haben, zu

$$\frac{L}{v - w}\left[(w - b') \ln \frac{w}{w - \xi} - (v - b') \ln \frac{v}{v - \xi}\right] = x_1,$$

wenn v und w die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$\xi^2 + (2c' + L)\xi + c'^2 - Lb' = 0$$

sind. Die Ergebnisse sind in Tab. 170 und 171 enthalten. Nach den $\varkappa$-Werten in Tab. 31 und 47, muss im ersteren Fall ($\varkappa < 2$) negative, im letzteren Falle ($\varkappa > 2$) positive Autokatalyse vorliegen;

[1]) Die Rechnung bezieht sich nur auf Bereich III ($p = -2$), dem beide Versuche zunächst angehören; Versuch Tab. 171 gelangt im weiteren Verlaufe in den Bereich II ($p = -3$).

Tabelle 170 (vgl. Tab. 31).

$[H^{\cdot}]_m^{-q_m} = (8{\cdot}4 \cdot 10^{-7})^{1{\cdot}492} = 8{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$; $[J']_m = a \cdot 0{\cdot}0110$; $r = 1{\cdot}17 \cdot 10^4$; $a = 0{\cdot}935$; $\sigma = 1{\cdot}43$; $\tau = 0{\cdot}43$; $v = 18{\cdot}7$; $w = -767{\cdot}1$.

t	x_1	ξ	x_2	$[H_2O_2]$ ccm	$[KJ_3]$ norm.	$[KJ]$ norm.	Δx_1	Δx_2	$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}$	$\varkappa = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{\Delta x_1}$	$\bar{k}_1 \cdot 10^{13}$	$\bar{k}_2$
1	0·6	0·4	0·2	20·3	0·00139	0·01065						
4	2·0	1·3	0·7	18·4	0·00135	0·01076	1·4	0·5	2·80	1·35	15·9	0·87
7	3·15	2·0	1·15	16·8	0·00133	0·01085	1·15	0·45	2·56	1·39	15·0	0·85
9	4·0	2·55	1·45	15·15	0·00131	0·01091						
14	5·4	3·4	2·0	13·7	0·00128	0·01102	2·25	0·85	2·65	1·40	15·3	0·77
18	6·4	4·0	2·4	12·7	0·00125	0·01109	1·0	0·4	2·50	1·40	14·7	0·74
29	8·3	5·0	3·3	9·5	0·00122	0·01121	1·9	0·9	2·10	1·47	12·7	0·71
50	10·45	6·2	4·25	6·4	0·00117	0·01136	2·15	0·95	2·26	1·44	(11·1)	(0·54)
65	11·3	6·65	4·65	5·15	0·00115	0·01142	0·85	0·4	2·10	1·47	(8·8)	(0·44)
										Mittel:	14·7	0·79

Tabelle 171 (vgl. Tab. 47).

$[H^{\cdot}]_m^{-q_m} = (40{\cdot}0 \cdot 10^{-7})^{1{\cdot}485} = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$; $[J']_m = a \cdot 0{\cdot}0092$; $r = 1{\cdot}19 \cdot 10^4$; $a = 0{\cdot}935$; $\sigma = 1{\cdot}41$; $\tau = 0{\cdot}41$; $v = -27{\cdot}3$; $w = -208{\cdot}3$.

t	x_1	ξ	x_2	$[H_2O_2]$ ccm	$[KJ_3]$ norm.	$[KJ]$ norm.	Δx_1	Δx_2	$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}$	$\varkappa = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{\Delta x_1}$	$\frac{\Delta x_1}{\Delta t}$	$\frac{\Delta^2 x_1}{\Delta t^2}$	$\bar{k}_1 \cdot 10^{13}$	$\bar{k}_2$
1	0·9	− 2·1	3·0	328·7	0·00147	0·01035	0·9	3·0	0·30	4·3	—	—	—	—
4	3·15	− 6·2	9·35	320·1	0·00161	0·00987	2·25	6·35	0·35	3·8	0·75	—	14·1	0·69
6	4·8	− 8·7	13·5	314·3	0·00170	0·00957	1·65	4·15	0·40	3·5	0·82	+ 0·023	13·3	0·73
8	6·6	− 10·8	17·4	308·6	0·00177	0·00932	1·8	3·9	0·46	3·2	0·90	+ 0·04	13·3	0·71
10	8·7	− 13·0	21·7	302·2	0·00185	0·00906	2·1	4·3	0·49	3·0	1·05	+ 0·08	14·4	0·92
12	10·85	− 14·8	25·65	296·1	0·00191	0·00885	2·15	3·95	0·55	2·8	1·08	+ 0·015	14·1	0·78
16	15·35	− 17·7	33·05	284·2	0·00201	0·00850	4·5	7·4	0·61	2·6	1·12	+ 0·01	13·3	0·78
20	19·95	− 20·0	39·95	272·7	0·00209	0·00823	4·6	6·9	0·67	2·5	1·15	+ 0·01	13·0	0·80
26	27·5	− 22·3	49·8	255·3	0·00217	0·00796	7·55	9·85	0·77	2·3	1·26	+ 0·02	13·1	0·82
32	35·2	− 23·95	59·15	238·25	0·00222	0·00777	7·7	9·35	0·82	2·2	1·28	+ 0·003	13·7	0·86
40	45·0	− 25·2	70·2	211·4	0·00227	0·00762	9·8	11·05	0·89	2·12	1·23	− 0·016	13·0	0·84
50	55·3	− 26·05	81·35	195·95	0·00229	0·00752	10·3	11·15	0·93	2·08	1·03	− 0·02	(11·8)	0·77
60	66·0	− 26·55	92·55	174·05	0·00231	0·00745	10·7	11·2	0·96	2·04	1·07	(+ 0·004)	13·0	0·87
70	74·9	− 26·8	101·7	156·0	0·00232	0·00743	8·9	9·15	0·98	2·03	0·89	− 0·02	(11·8)	0·80
80	82·8	− 26·95	109·75	140·05	0·00233	0·00741	7·9	8·05	0·99	2·02	0·79	− 0·01	(11·5)	0·79
												Mittel:	13·5	0·79

Tabelle 172 (vgl. Tabelle 16).

t	x_1	ξ	x_2	$[H_2O_2]$ ccm	(CH_3COOH) norm.	Δx_1	Δx_2	$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}$	$x = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{\Delta x_1}$	k_1[1]	k_2[2]
1	0·8	— 1·2	2·0	53·8	0·00590	0·8	2·0	0·4	3·5	0·029	0·073
2	2·5	— 4·2	6·7	47·4	0·00565	1·7	4·7	0·36	3·8	0·034	0·093
3	4·2	— 6·4	10·6	41·8	0·00547	1·7	3·9	0·43	3·3	0·038	0·088
4	5·6	— 8·0	13·6	37·4	0·00533	1·4	3·0	0·47	3·1	0·035	0·076
5	7·0	— 9·6	16·4	33·0	0·00518	1·4	3·0	0·47	3·1	0·040	0·086
7	9·5	— 11·8	21·3	25·8	0·00500	2·5	4·7	0·53	2·9	0·042	0·080
9	11·5	— 13·6	25·1	20·0	0·00485	2·0	3·8	0·53	2·9	0·044	0·083
12	13·7	— 15·1	28·8	14·1	0·00472	2·2	3·7	0·60	2·7	0·043	0·072
16	15·5	— 16·4	31·9	9·2	0·00461	1·8	3·1	0·58	2·7	0·039	(0·067)
20	16·45	— 16·8	23·25	6·9	0·00457	0·95	1·35	0·70	2·4	(0·030)	—
28	17·25	— 17·35	34·55	4·8	0·00454	0·8	1·3	(0·62)	(2·6)	—	—

Mittel: 0·081

$$\bar{k}_2 = \frac{0{\cdot}081}{0{\cdot}123} = 0{\cdot}65$$

Tabelle 173 (vgl. Tabelle 19).

t	x_1	ξ	x_2	$[H_2O_2]$ ccm	(CH_3COOH) norm.	Δx_1	Δx_2	$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}$	$x = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{\Delta x_1}$	k_1[1]	k_2[2]
3	1·2	— 7·2	8·4	49·4	0·00940	1·2	8·4	0·14	8·0	0·011	0·078
4	1·8	— 13·3	15·3	41·9	0·00885					0·013	
6	3·0	— 16·0	19·0	37·0	0·00860	1·8	10·6	0·17	6·9	0·015	0·081
7	3·7	— 19·8	23·5	31·8	0·00832						
10	5·1	— 25·0	30·1	23·4	0·00785	2·1	11·1	0·19	6·3	0·017	0·092
14	6·65	— 30·3	36·95	15·4	0·00743	1·55	6·85	0·23	5·4	0·020	0·089
20	8·3	— 35·0	43·3	7·4	0·00702	1·65	6·35	0·26	4·8	0·024	0·093
27	9·45	— 38·5	47·95	1·6	0·00674	1·15	4·65	(0·25)	(5·0)	(0·037)	(0·147)

Mittel: 0·087

$$\bar{k}_2 = \frac{0{\cdot}087}{0{\cdot}123} = 0{\cdot}70$$

[1]) Intervallweise berechnet nach $\frac{\frac{\Delta x_1}{\Delta t}}{[H_2O_2]_m}$.

[2]) Intervallweise berechnet nach $\frac{\frac{\Delta x_2}{\Delta t}}{[H_2O_2]_m}$.

diese gegenläufige Katalyse kommt in dem Vorzeichen von ξ, sowie in dem gegenläufigen Gange des Verhältnisses $\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}$, bzw. des intervallweise berechneten $\varkappa$-Wertes $\left(\varkappa = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{\Delta x_1}\right)$ zum Ausdrucke, welche Grössen sich bei beiden Versuchen, aber von entgegengesetzter Seite her, ihren Grenzwerten 1·0 bzw. 2·0 nähern; besonders deutlich prägt sich dieses Verhalten in Tab. 171 aus, wo diese Grenzwerte fast schon erreicht sind, die Reaktion sich also automatisch nahezu bereits auf reine H_2O_2-Katalyse eingestellt hat (annähernde Konstanz von ξ und daher sämtlicher Reaktionspartner des Wasserstoffsuperoxyds). Hier muss ferner wegen positiver Autokatalyse, die Reaktion, genügend weit verfolgt, durch einen Wendepunkt gehen; dieser tritt in der Tat sowohl graphisch, als auch in Tab. 171 durch den Zeichenwechsel von $\frac{\Delta_2 x_1}{\Delta t^2}$ in Erscheinung. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden Reaktionen (1) und (2), $\bar{k}_1$ (Bereich III) und $\bar{k}_2$, bei deren Kritik die vorgenommenen Vernachlässigungen in Rücksicht zu ziehen sind, sind pro Intervall unter Zugrundelegung der jeweiligen mittleren Intervallkonzentrationen ermittelt.

Für die Berechnung des entgegengesetzten Falles, Variation der $H^{\cdot}$-Konzentration (Essigsäure e) bei praktischer Konstanz der übrigen Partner des Wasserstoffsuperoxyds eignen sich die Versuche Tab. 16 und 19. Zur Beziehung zwischen x_2 und x_1 führt hier — unter näherungsweisem Ersatz der gefundenen $H^{\cdot}$-Potenz — 1·80 (siehe Tab. 115) durch die abgerundete Potenz — 2·0 — die Differentialgleichung

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{d\xi}{dx_2} + 1 = \frac{L}{(e+\xi)^2},$$

deren Integrierung — unter Einführung des Umrechnungsfaktors r — ergibt:

$$\frac{r}{2}\sqrt{L}\,\ln\frac{(\sqrt{L}-e)\left[r(\sqrt{L}+e)+\xi\right]}{(\sqrt{L}+e)\left[r(\sqrt{L}-e)-\xi\right]} = x_1.$$

Für die Konstante L [1]) folgt aus der Konzentrationenlage nach Reaktionsablauf ($x_1 = 18{\cdot}2$, $x_2 = 38{\cdot}4$, $\xi = -20{\cdot}2$; bzw. $x_1 = 10{\cdot}8$, $x_2 = 48{\cdot}2$, $\xi = -37{\cdot}4$) 292 bzw. 258, im Mittel 275, woraus sich die die in den Tab. 172 und 173 eingetragenen Werte berechnen, die im Zusammenhang mit dem Vorangeführten einer weiteren Diskussion wohl nicht bedürfen; der Anstieg von k_1 zeigt den Bestand der positiven Autokatalyse.

[1] Die Versuche liegen ausserhalb des durch die e-Beziehung umfassten Bereiches.

XIV. Diskussion der Ergebnisse.

Unabhängig von der speziellen Form, in die oben die kinetischen Ergebnisse gekleidet wurden, scheinen mir die letzteren sich den üblichen kinetischen Gesetzen nicht leicht unterordnen zu lassen. Für die Reaktionsausgangstoffe (H_2O_2 und J_3') sind diese Gesetze allerdings unmittelbar erfüllt, für H_2O_2 in vollem untersuchten Ausmasse und auch für J_3' in weitem Umfange, wenn sich auch hier unter gewissen Bedingungen (siehe S. 147) deutliche Abweichungen von der Proportionalität ergeben; für den qualitativ besonders hervortretenden Einfluss der Reaktionsprodukte $H^{\cdot}$ und J' glückte es jedoch nicht, eine Form zu finden, die sich im Sinne eines durchsichtigen Reaktionsmechanismus plausibel deuten liesse. Auf Grund vielfacher, anderweitiger Erfahrungen bzw. wohlbegründeter Annahmen war es natürlich auch in vorliegendem Falle das Nächstliegende, an ein Hydrolysenprodukt des Jods als Zwischenkörper[1]) zu denken, der

[1]) Die — allerdings von vornherein fast selbstverständliche — Voraussage, dass die Reaktion $H_2O_2 + J_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2$ über Zwischenstufen verläuft, scheint mir überdies noch durch folgende Überlegung geradezu sichergestellt werden zu können, die ich hier nur deshalb anführe, weil sie mir auch in anderer Richtung gewisse, als auffällig empfundene Beobachtungen [vgl. z. B. E. Baur und R. Orthner, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 175 (1916); G. Piazza, ebenda **93**, 183 (1918); E. Baur, ebenda **93**, 240 (1918)] zu deuten scheint. Im Gleichgewicht unserer Reaktion ist

$$\underset{\rightarrow}{k}[H_2O_2][J_2] = \underset{\leftarrow}{k}[H^{\cdot}]^2[J']^2 p_{O_2},$$

und da nach S. 30, Anm. 2

$$K = \frac{\underset{\rightarrow}{k}}{\underset{\leftarrow}{k}} = 10^{-2} \text{ bis } 10^0,$$

so ist

$$\underset{\leftarrow}{k} \geqq \cdot \underset{\rightarrow}{k}.$$

Hier bedeuten die k naturgemäss die Geschwindigkeitskoeffizienten der dem betreffenden Gleichgewichte zugeordneten, gegenläufigen Teilreaktionen, also die Geschwindigkeiten der beiderseitigen direkten, nicht über Nebenwege abgelenkten Bruttovorgänge — bei normalen Konzentrationen der Partner und in Abwesenheit der Gegenseite —, während für (in der Regel nur allein messbare) Geschwindigkeiten auf Zwischenwegen (Stufenreaktionen) obige Beziehung offenbar ihren Sinn verliert. Da nun, wie man leicht übersieht, das Gleichgewicht unserer Reaktion analytisch fassbar, die Gegenreaktion also, d. i. die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Jod aus molekularem Sauerstoffgas und Jodwasserstoffsäure $O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \rightarrow H_2O_2 + J_2$ energetisch realisierbar sein muss, diese aber, wenn überhaupt, so nach allen Erfahrungen kinetisch ungeheuer träge verläuft, $\underset{\leftarrow}{k}$ somit äusserst klein ist, so muss nach obiger Ungleichung $\underset{\rightarrow}{k}$, also die direkte Umsatzgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jod, in normaler Konzentration ohne Hemmung durch die Reaktionsprodukte, zumindest von gleicher Grössenordnung, demnach gleichfalls verschwindend sein. Aus vorliegender Untersuchung geht indessen hervor, dass diese Umsetzung unter den ge-

mit H_2O_2 reagieren sollte. In der Tat erscheint es ja nach allen Erfahrungen speziell an Reaktionen, an denen Jod beteiligt ist, so gut wie ausgeschlossen, dass dessen Umsetzung mit H_2O_2 direkt über J_2 oder J_3' und nicht vielmehr über eines seiner Hydrolysenprodukte führt, unter denen wohl zunächst Hypojodit in Betracht zu ziehen wäre. Aber so gut eine solche Annahme qualitativ die Geschwindigkeitsverzögerung durch $H^{\cdot}$- und J'-Ionen und natürlich auch die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und $[J_3']$ bzw. $[J_2]$[1]) zu erklären vermochte, da ja nach jedem der Hydrolysengleichgewichte des Jods die Konzentration des betreffenden Hydrolysenproduktes der Konzentration der $H^{\cdot}$- und J'-Ionen antibat ist, in quantitativer Richtung führt sich kaum zum Ziele. Das kinetische Bild erscheint in besonders auffälliger Weise durch die mit dem J'-Gehalt symbat gehende, Geschwindigkeit beeinflussende Rolle der $H^{\cdot}$-Ionen gekennzeichnet. Dies lässt einen Mechanismus vermuten, der Jod mit Wasserstoffsuperoxyd über zwei seiner Hydrolysenprodukte („Hydrolysenformen")[2]) zur Reaktion bringt, derart, dass mit wachsender J'-Konzentration das gegenseitige Ausmass der beiden Parallelreaktionen sich in der Richtung gegen jenes der beiden Zwischenprodukte verschiebt, dessen Gleichgewichtlage „$H^{\cdot}$-Ionen-abhängiger" ist, als die seines Konkurrenten. Da die Potenz, mit der $[H^{\cdot}]$ die Geschwindigkeit beeinflusst, zwischen -1 und -2 gelegen ist, könnten die beiden Zwischenprodukte die Hydrolysenformen HJO und JO' sein, deren Gleichgewichtskonzentration verkehrt proportional der ersten bzw. zweiten Potenz von $[H^{\cdot}]$ ist, wobei allerdings — zur Erzielung des geschilderten Potenzganges — die Zeitgesetze beider Parallelreaktionen auch sonst verschieden sein müssten. Auch an das Vorwalten eines „Reguliergesetzes" für die Geschwindigkeit wurde gedacht, wie ein solches von A. Skrabal[3]) gerade auch für eine Jodreaktion, für die Jodatbildung aus Trijodion, sehr wahrscheinlich gemacht wurde, wonach die Art der Aufteilung des Reaktionsfortschrittes auf verschiedene Reaktionswege durch die

---

nannten Voraussetzungen sogar äusserst schnell ablaufen würde — unter wesentlich ungünstigeren Bedingungen vollzieht sich die Sauerstoffentwicklung bereits stürmisch (vgl. z. B. Tab. 127—130) —, und so kann diese offenbar nicht anders als über Zwischenstufen erfolgen.

[1]) In allen Beziehungen lässt sich selbstverständlich $[J_3']$ durch $[J_2]$ ersetzen, wobei sich der — absolute — Wert der J'-Potenz um eine Einheit erniedrigt.

[2]) Siehe weiter unten.

[3]) Vgl. insbesondere Monatsh. f. Chemie **32** (1911), 815; Zeitschr. f. Elektrochemie **17** (1911), 665.

Reaktionsgeschwindigkeit selbst bedingt wäre. Alle diese Versuche, den experimentellen Ergebnissen einen durchsichtigen Mechanismus unterzuordnen, scheiterten indessen an der Schwierigkeit, plausible Grenzgesetze aufzufinden, deren Superposition den gefundenen Reaktionsverlauf ergeben sollte. Insbesondere der erhebliche Konzentrationsbereich mit der $H^{\cdot}$-Potenz nahe $-1{\cdot}50$ widerstrebte jeder der versuchten Deutungen; und dies änderte sich auch nicht bei unternommener leichter Abänderung dieses — allenfalls mit Messungenauigkeiten entstellten — Haltepunktes etwa unter Ersatz von $-1{\cdot}50\left(=-\frac{3}{2}\right)$ durch $-1{\cdot}66\left(=-\frac{5}{3}\right)$.

So blieb denn nichts übrig, als die gefundene Abhängigkeit durch eine empirische Näherungsform darzustellen, als welche sich die *e*-Funktion am geeignetsten erwies. Denn mehr als eine für die Darstellung der gewonnenen Ergebnisse brauchbare Beziehung darf in der angewandten Formulierung nicht erblickt werden, die — wie man leicht übersieht — schon aus dimensionellen Gründen eine theoretische Deutung nicht wohl verträgt; ihr Charakter zeigt sich im übrigen auch in ihrem wohl weiten, aber doch nur beschränkten Gültigkeitsbereich. — Da die gewählte $H^{\cdot}$-Beziehung zur J'-Formulierung führte, gilt ähnliches auch für diese letztere.

So unberechtigt und verfehlt es nun wäre, aus diesem negativen Ergebnisse, dass es nicht recht gelingen wollte, die untersuchte Reaktion den Gesetzen der chemischen Kinetik zwanglos einzuordnen, einen positiven Schluss zu ziehen, etwa in der Art, dass die Reaktion mit diesen Gesetzen in der Tat unvereinbar wäre, so darf doch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht vielleicht zugunsten eines derartigen ausnahmsweisen Verhaltens Gründe angeführt werden könnten. Nun kann der Umsatz zwischen H_2O_2 und J_2 als eine energetisch und kinetisch gekoppelte Reaktion angesehen werden, sofern man H_2O_2 hierbei nicht als R e d u k t i o n s m i t t e l, sondern in seiner Wirksamkeit als O x y d a t i o n s m i t t e l betrachtet. Dann besteht die e n e r g e t i s c h e Koppelung in der Ausnutzung der freien Energie der Sauerstoffentbindung aus H_2O_2:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{O_2}{2}$$

zur Erzwingung der sonst im entgegengesetzten Sinne verlaufenden Reaktion der Sauerstoffentbindung durch Jod aus H_2O:

$$J_2 + H_2O \rightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + \frac{O_2}{2}$$

$$\text{in Summa: } J_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2,$$

die **kinetische** Koppelung im zeitlichen Schritthalten der erstgenannten „ungebundenen“ Reaktion mit der „gebundenen“ zweiten. Das elektromotorische Modell des Reaktionsfortschrittes wäre die Stromstärke in einem Stromkreis mit zwei entgegengeschalteten Ketten (die H_2O_2-O_2-Kette gegen die O_2-J_2-Kette), und es scheint mir denkbar, dass — im Falle des tatsächlichen Bestandes eines derartigen Koppelungsmechanismus — die Konzentration der Komponenten nicht oder nicht ausschliesslich jene Rolle spiele, die die üblichen Gesetze der chemischen Kinetik ihr zuweisen. Versuche, dem Zeitgesetz etwa eine dem **Ohm**schen Gesetze analoge Gestalt zu geben[1]), hatten allerdings kein befriedigendes Ergebnis.

Der undurchsichtige Reaktionsmechanismus erschwert auch den Einblick in die die Zurückdrängung der $H^\cdot$-Ionen übersteigende Wirksamkeit des Acetats. Diesen letzteren Einfluss als Neutralsalzwirkung zu bezeichnen, an der nicht nur die Ionen, sondern auch der undissoziierte Anteil beteiligt wäre, setzt im Grunde genommen nur einen anderen Namen an Stelle einer Erklärung. Bei den starken Reaktionsbeschleunigungen insbesondere in konzentrierten Acetatlösungen sind überdies die Gültigkeitsgrenzen des Massenwirkungsgesetzes, nach dem die Ermittlung des $H^\cdot$-Konzentration erfolgte, zu beachten; ein Teil der Beschleunigung ist wohl einem gegenüber dieser Art der Rechnung erhöhten Grade der Hydrolyse zuzuschreiben; auch tritt bei den hohen Salzgehalten[2]) die Veränderung des Mediums sicherlich in Erscheinung.

XV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jod, deren stöchiometrischer Verlauf entsprechend der Bruttogleichung

$$H_2O_2 + J_2 = 2HJ + O_2 \tag{1}$$

befunden wurde, ist infolge der Gleichheit der Reaktionskomponenten prinzipiell stets von der bekannten Reaktion

$$H_2O_2 + 2HJ = J_2 + 2H_2O \tag{2}$$

begleitet, wodurch ein ziemlich undurchsichtiges Reaktionsbild entsteht, dessen Aufhellung noch dadurch erschwert wird, dass Reaktion (1) unter sonst geeigneten Versuchsbedingungen nur in einem relativ engen

[1]) Vgl. **Nernst**, Theoretische Chemie.

[2]) Die konzentriertesten (4·0 norm.) Acetatlösungen enthielten 328 g wasserfreies Salz im Liter.

$H^{\cdot}$-Ionenintervalle (Grössenordnung $[H^{\cdot}] = 10^{-6}$ bis 10^{-7}) mit kinetisch fassbarer Geschwindigkeit verläuft. Die Kinetik wurde an der Hand des sich entwickelnden Sauerstoffs verfolgt; durch schnelle Rührung des — aus experimentellen Gründen erforderlichen — grossen Reaktionsvolumens wurden Übersättigungen hintangehalten. Zur Schaffung geeigneter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen diente ein CH_3COOH-CH_3COONa-Zusatz, so dass die gesamte Umsetzung durch die schematischen Gleichungen

$$\overset{(a-x_1-x_2)}{H_2O_2} + \overset{(b-x_1+x_2)}{J_2} + 2\,\overset{(d-x_1+x_2)}{CH_3COONa} \rightarrow O_2 + 2\,NaJ + 2\,CH_3COOH \qquad (1')$$

$$\overset{(a-x_1-x_2)}{H_2O_2} + 2\,\overset{(e+x_1-x_2)}{CH_3COOH} + 2\,\overset{(c+x_1-x_2)}{NaJ} \rightarrow J_2 + 2\,CH_3COONa + 2\,H_2O \qquad (2')$$

gegeben ist, wo die beigesetzten Klammerausdrücke die Momentankonzentrationen, x_1 und x_2 die Fortschritte der Reaktionen (1′) und (2′) zur Zeit t bedeuten.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung, die grossenteils mit $(CH_3COONa) = 0{\cdot}4$ norm. durchgeführt wurde, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jod ist streng proportional der H_2O_2-Konzentration.

2. Sie ist proportional der J_3'-Konzentration; bei hohem Natriumacetatgehalt ($(CH_3COONa) > 1{\cdot}0$ norm.) bleibt die Geschwindigkeit etwas hinter der Proportionalität zurück.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wesentlich abhängig von den Reaktionsprodukten und zwar derart, dass sie mit steigender $H^{\cdot}$- und J'-Konzentration abnimmt.

4. Die Potenz q, mit welcher $[H^{\cdot}]$ in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, liegt innerhalb des zugänglichen Messbereiches zwischen -1 und -2 und zwar derart, dass der absolute Betrag von q mit steigendem J'-Gehalte ansteigt; hierbei nähert sich q in dem hinsichtlich seiner kinetischen Verfolgbarkeit wesentlichsten J'-Bereiche von $[J'] = 0$ bis etwa $[J'] = 0{\cdot}1$ norm. einem Haltepunkte, der bei $-1{\cdot}50$ gelegen ist; bei weiterer $[J']$-Steigerung sinkt q in der Richtung gegen -2, doch wurde ein näherer Einblick in die Geschwindigkeitsverhältnisse in diesem Gebiete recht konzentrierter KJ-Lösungen, in denen die H_2O_2-J'-Reaktion schon beträchtlich überwuchert, weder erzielt, noch zu erhalten versucht.

5. In dem genannten Intervall der Veränderlichkeit von q zwischen $-1{\cdot}0$ und $-1{\cdot}50$ lässt sich diese Potenz in ihrer Abhängigkeit von

$[J']$ mit gutem Anschlusse an das Experiment durch eine e-Funktion wiedergeben:

$$q = -1{\cdot}50 + 0{\cdot}50\, e^{-402{\cdot}5[J']}.$$

6. Die Potenz, mit welcher $[J']$ in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, liegt innerhalb des zugänglichen Messbereiches etwa zwischen — 1 und — 2, wobei diese Grenzen lediglich die Grössenordnung dieser Abhängigkeit bezeichnen sollen (vgl. Punkt 7).

7. Abgesehen von der im vorstehenden Zusammenhang (sub 5) enthaltenen Beziehung zwischen $[J']$ und der Geschwindigkeit und im Umfange ihrer Gültigkeit lässt sich die „Ordnung" der Reaktion (1) bzw. (1') in bezug auf Jodion so formulieren, dass dieselbe durch ein Minimum geht, das im Betrage von etwa — 4 bei sehr kleinen J'-Konzentrationen gelegen ist; beiderseits dieses Extrems steigt die Ordnung an, in der Richtung abnehmender J'-Konzentrationen steil gegen — 2 oder vielleicht gegen — 1, in der Richtung zunehmender Konzentrationen langsamer, und zwar gegen — 1, wobei sich dieser Potenzenverlauf, der das J'-Gebiet von etwa 0·001 norm. bis 0·1 norm. umfasst, durch ganzzahlige Haltepunkte (— 4·0, — 3·0, — 2·0, — 1·0) darstellen lässt, die dem Verlauf den Charakter nahezu sprungweiser Änderung geben und die das genannte Konzentrationengebiet in vier Bereiche (I, II, III, IV) scheiden, denen sich die bezüglichen ganzzahligen Potenzen zwanglos zuordnen lassen. Die ungefähren Grenzen dieser Bereiche, sowie die ihnen zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten $\bar{k}_1$ für die Einheitskonzentrationen sämtlicher Reaktionspartner (g-Mole[1]) pro Liter; $(CH_3COONa) = 0{\cdot}4$ norm.; $t = 25°$ C.; Zeit in Minuten) vermittelt Tab. 126.

8. Unter sonst gleichen Verhältnissen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Acetatgehalt an; für $[J'] = 0{\cdot}03$ norm. ist dieser Anstieg gegeben durch die Beziehung:

$$\bar{k}_{1\,\substack{[J'] = 0{\cdot}03 \text{ norm.} \\ \lim [J_3'] = 0}} =$$

$$[2{\cdot}67 + 12{\cdot}0\,\alpha'(CH_3COONa) + 10{\cdot}8\,(1-\alpha')^2(CH_3COONa)^2]\cdot 10^{-11}\,(25^\circ \text{C.}),$$

wo α' den Dissoziationsgrad, (CH_3COONa) den Gesamtgehalt in g-Molen pro Liter an Acetat bedeutet.

9. In weitem Umfange — innerhalb der Bereiche I bis IV — ist somit, unter Beschränkung auf unvariiertes, also überschüssiges Natriumacetat (der Konzentration $d = 0{\cdot}4$ norm.), das Zeitgesetz der Reaktion 1'

---

[1]) In der vorläufigen Mitteilung (Wien. Akad. Anz. 1916, Nr. 20) war versehentlich „g-Äquivalente" angegeben worden.

gegeben durch die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dx_1}{dt} = \bar{k}_{1_{\mathrm{I;\,II;\,III;\,IV}}} \frac{(a - x_1 - x_2)[J'_3]_t}{[J']_t^{4;\,3;\,2;\,1} \left(K_E \frac{c + x_1 - x_2}{\alpha' d}\right)^{1 \cdot 50 - 0 \cdot 50\, e^{-402 \cdot 5 [J']_t}}}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \bar{k}_2 (a - x_1 - x_2)[J']_t,$$

wo für $\bar{k}_1$ die in Tab. 126 angeführten Zahlenwerte, für $\bar{k}_2$ die Geschwindigkeitskonstante der $H_2O_2 - J'$-Reaktion (0·78) und für $[J']_t$ und $[J'_3]_t$ die aus dem Trijodiongleichgewichte und den zur Zeit t vorhandenen Gesamtkonzentrationen von Jodid $(c + x_1 - x_2)$ und Jod $(b - x_1 + x_2)$ durch Auflösung der bezüglichen Gleichungen sich ergebenden Ausdrücke einzusetzen sind; K_E ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure $(1.8 . 10^{-5})$.

Vorstehende Gleichungen wurden an einer Reihe von Beispielen unter gewissen, zur Durchführung der Integration geeigneten Vereinfachungen geprüft.

10. Diesen Beziehungen entsprechend, verläuft die $H_2O_2 - J_2$-Reaktion an sich in bezug auf $H^{\cdot}$ und J' negativ autokatalytisch, im — prinzipiell unvermeidlichen — Verein mit der $H_2O_2 - J'$-Reaktion in bezug auf Jod positiv[1]), in bezug auf $H^{\cdot}$ und J' je nach den Versuchsbedingungen, d. h. je nachdem $x_1 >$ oder $< x_2$, negativ oder positiv autokatalytisch.

11. Die in der Literatur mehrfach beobachteten Abweichungen des Verlaufes der $H_2O_2 - HJ$-Reaktion vom streng bimolekularen Zeitgesetze finden in der unter Umständen umfänglichen Superposition mit der gleichzeitig verlaufenden $H_2O_2 - J_2$-Reaktion ihre Deutung[2]).

12. Die der Eigenartigkeit des geschilderten Verlaufes etwa zugrunde liegenden Ursachen wurden diskutiert.

Die Durchführung vorstehender Untersuchung erfolgte zum Gutteil aus Mitteln, die mir seitens der Akademie der Wissenschaften in Wien als Subvention aus den Erträgnissen des Scholz-Legates gewährt worden waren; es ist mir willkommene Pflicht, der Akademie für diese Unterstützung wärmstens zu danken.

[1]) Vgl. S. 161, Anm. 1.
[2]) Vgl. auch S. 3, Anm. 8.

Die Reduktionskinetik der Azoverbindungen.

Von

Heinrich Goldschmidt und Asbjörn Braanaas.

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt)[1].

(Eingegangen am 6. 7. 20.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich mit meinen Mitarbeitern die Reaktionskinetik der Reduktion von Nitrokörpern mit Zinnhalogenüren und Halogenwasserstoff studiert[2]. Hierbei kamen wir zu dem Resultat, dass in den meisten Fällen die Reduktionsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration des Halogenions steigt, woraus gefolgert wurde, dass nicht das Zinnhalogenür oder das Zinnion das reduzierende Agens ist, sondern ein Komplexion $SnCl_3'$ bzw. $SnBr_3'$. Es schien von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Azoverbindungen in reaktionskinetischer Hinsicht zu diesen Reduktionsmitteln verhalten. Ich habe deshalb vor zwei Jahren mit meiner Assistentin Fräulein Milda Prytz eine Untersuchung in dieser Richtung begonnen. Als passendes Objekt wählten wir die Benzolazo-β-Naphtoldisulfosäure *G*, die einerseits vor anderen Azofarbstoffen den Vorteil bot, in Säuren verhältnismässig leicht löslich zu sein, andererseits von Zinnchlorür und Zinnbromür so langsam reduziert wurde, dass der Verfolg der Reaktion durch Probenahme und Titration des Zinns mit Jod möglich war. Bei diesen

---

[1]) Um Raum zu sparen, hat der Herr Verfasser freundlichst seine Zustimmung dazu gegeben, dass der grösste Teil der Tabellen weggelassen wird. Von diesen Tabellen sind nur Versuchsbedingungen und Resultatmittel angeführt. Das ausführliche Material wird bei der Redaktion aufbewahrt und kann auf Wunsch brieflich mitgeteilt werden. (Red.)

[2]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 705 (1903); H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen, Zeitschr. f. physik. Chemie **48** (1904); H. Goldschmidt und E. Sunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 1 (1906).

Versuchen zeigte es sich zunächst, dass die Reaktion zwischen Farbstoff und Zinnchlorür von zweiter Ordnung war. Da der Farbstoff unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen nach dem Schema

$$X-N=N\cdot Y+4H=X\cdot NH_2+Y\cdot NH_2$$

gespalten wird, muss man nach diesem Befund annehmen, dass die Reaktion in zwei Stufen verläuft. Zuerst wird mit endlicher Geschwindigkeit ein Hydrazokörper gebildet

$$X\cdot N=N\cdot Y+2H=X\cdot NH\cdot NH\cdot Y,$$

und diese Reaktion ist es, deren Geschwindigkeit gemessen wird, und darauf erfolgt mit unendlicher Geschwindigkeit unter Aufnahme zweier weiterer Wasserstoffatome die Spaltung in zwei Aminoderivate. Weiter zeigte es sich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration sehr schnell zunahm, dass Zusätze von Halogenmetall gleichfalls die Reduktion beschleunigten, wenn auch nicht in dem Grade, wie ein äquivalenter Säurezusatz, und endlich fanden wir, dass eine Auflösung von Zinnchlorür in verdünnter Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure nur äusserst langsam reduzierend wirkte, was später auch bei anderen Azokörpern beobachtet wurde.

Im Herbst 1919 habe ich diese Versuche gemeinsam mit Herrn A. Braanaas wieder aufgenommen, wir wandten aber eine andere Methode zur Messung des Reaktionsfortschrittes an, nämlich die kolorimetrische. Diese bot den grossen Vorteil, dass die Farbstofflösung sehr verdünnt sein konnte, es liessen sich also auch solche Azoverbindungen untersuchen, die in Säuren nur schwer löslich sind. Ferner liessen sich auch relativ schnell verlaufende Reduktionen messend verfolgen. Anfänglich fürchteten wir, dass sich bei Anwendung der kolorimetrischen Methode die Temperatur der Lösungen nicht konstant halten würde, doch konnten wir dies umgehen. Unser Kolorimeter (nach Dubosq) war in einen Holzkasten eingebaut, in dem sich als Lichtquelle eine Halbwattlampe befand. Die zu vergleichenden Lösungen, eine, die nur Farbstoff, Säure und eventuell ein Salz enthielt, und die andere, in der ausserdem Zinnhalogenür zugegen war, wurden im Thermostaten von 25° gemischt, dann in das Kolorimeter eingesetzt und durch das Okular, das bei Anwendung gelblicher Lösungen mit einem mit Methylenblau schwach gefärbten Gelatinschirm versehen war, beobachtet. Die Temperatur im Innern des Kastens konnte bei schnell verlaufenden Reaktionen gut auf 25° gehalten werden, indem sie sich durch passendes Löschen der Lampe in den Beobachtungspausen und Öffnen des Holzkastens regulieren liess. Bei

langsam verlaufenden Reaktionen wurden die Zylinder in den Pausen in den Thermostaten gesetzt. Man kann gegen diese Untersuchungsmethode einwenden, dass die Lösungen in den beiden Zylindern nicht die gleiche Zusammensetzung hatten, indem ja die Lösung, in der die Reduktion vor sich ging, das Zinnsalz enthielt, das in der Vergleichslösung fehlte. Indessen wurde die Zinnmenge immer klein gewählt, sie schwankte zwischen 0·01 und 0·002 norm., auch überzeugten wir uns, dass entsprechende Zusätze des Reaktionsproduktes, Zinntetrachlorid, ohne Einfluss auf die Lichtabsorption waren. Die fast durchgehend gut stimmenden Konstanten zeigen übrigens, dass die durch den Zinnzusatz hervorgerufene Ungleichheit der beiden Lösungen keinen merklichen Einfluss hatte.

Die Farbstofflösungen konnten sehr verdünnt gewählt werden. Sie wurden einige Male durch Reduktion grösserer Volumina mit Zinnchlorür und Zurücktitration des Zinns mit Jod und Thiosulfat bestimmt und erwiesen sich von der Grössenordnung 0·0001 normal. Die Konzentration des Zinnsalzes konnte daher als konstant gesetzt werden, und die Geschwindigkeit liess sich nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnen. Ist a die Konzentration des Zinnsalzes und b die des Farbstoffs, so folgt daraus

$$\frac{dx}{dt} = ka(b-x) \quad \text{und} \quad k = \frac{1}{ta} \ln \frac{b}{b-x} .$$

Es war aber nicht nötig, b zu kennen, denn das Verhältnis $\frac{b}{b-x}$ ist ja, wenn wir r die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Vergleichslösung, r' die Höhe der Reduktionsmischung nennen, gleich $\frac{r'}{r}$, so dass die Gleichung die Form annimmt

$$k = \frac{1}{ta} \ln \frac{r'}{r} .$$

Einzig und allein die Konzentration der Zinnlösung muss bekannt sein, und diese wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. Jod- und Thiosulfatlösung bestimmt.

Im folgenden sind die Versuche mitgeteilt. Die Temperatur war immer 25°, die Zeit ist in Minuten angegeben, die Konstanten beziehen sich auf natürliche Logarithmen. Ich gebe zunächst die Versuche, die mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt wurden, und beginne mit den sog. „reinen" Azokörpern, d. h. solchen, die weder Amino- oder Oxyazokörper sind.

Versuche mit Zinnchlorür und Salzsäure.

„Reine" Azokörper.

1. Azobenzoltrimethylammoniumchlorid
$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N(CH_3)_3Cl.$

Die Verbindung wurde aus dem entsprechenden Jodid, das durch Erhitzen von Dimethylaminoazobenzol mit Jodmethyl in der Wasserbadkanone bereitet war, durch Behandlung mit frisch gefälltem Chlorsilber gewonnen.

Tabelle 1. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00842.$

t	10	24	36	48	60	72	84
$\frac{r'}{r}$	1·125	1·25	1·4	1·575	1·75	1·95	2·2
k	1·17	1·10	1·11	1·12	1·11	1·10	1·12

k (Mittel) = 1·12 $K = 1120$ k ber. = 991 × 0·001 = 0·99.

Tabelle 2. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00818.$

t	3	6	9	12	15	18	21
$\frac{r'}{r}$	1·2	1·467	1·767	2·133	2·6	3·1	3·85
k	7·43	7·80	7·73	7·72	7·79	7·68	7·85

k (Mittel) = 7·71 $K = 957$ k ber. = 991 × 0·008 = 7·93.

Tabelle 3. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00826.$

t	3	6	9	12	15	18	21
$\frac{r'}{r}$	1·25	1·525	1·875	2·3	2·7	3·15	3·65
k	(9·0)	8·5	8·5	8·4	8·0	7·6	8·0

k (Mittel) = 8·16 $K = 1020$ k ber. = 991 × 0·008 = 7·93.

Tabelle 4. $HCl = 0{\cdot}25$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00806.$

t	2	4	6	8	10	12
$\frac{r'}{r}$	1·322	1·72	2·16	2·76	3·3	4·2
k	(17·4)	16·8	15·9	15·8	15·0	14·8

k (Mittel) = 15·5 $K = 992$ k ber. = 991 × 0·015625 = 15·5.

Tabelle 5. $HCl = 0·25$ $SnCl_2 = 0·00814$.

t	2	4	6	8	10	12
$\frac{r'}{r}$	1·275	1·7	2·25	2·85	3·6	4·35
k	15·0	16·3	16·6	16·1	15·7	15·1

k (Mittel) = 15·8 $K = 1011$ k ber. = 991 × 0·015625 = 15·5.

Tabelle 6. $HCl = 0·3$ $SnCl_2 = 0·00814$.

t	2	4	5	6	7	9
$\frac{r'}{r}$	1·5	2·35	2·85	3·45	4·15	7·0
k	24·9	26·2	25·2	25·3	25·4	25·0

k (Mittel) = 25·3 $K = 937$ k ber. = 991 × 0·027 = 26·8.

Tabelle 7. $HCl = 0·4$. $SnCl_2 = 0·00402$.

t	2	3	4	6	7	8
$\frac{r'}{r}$	1·6	2·25	3·2	4·25	5·5	6·8
k	58·5	68·2	72·3	60·0	60·5	59·5

k (Mittel) = 63·2 $K = 988$ k ber. = 991 × 0·064 = 63·4.

Tabelle 8. $HCl = 0·4$ $SnCl_2 = 0·00203$.

t	5	7	9	11	13	15
$\frac{r'}{r}$	2·0	2·52	3·04	3·75	4·7	6·0
k	69·8	65	60·9	59·2	58·6	58·6

k (Mittel) = 62·0 $K = 969$ k ber. = 991 × 0·064 = 63·4.

Tabelle 9. $HCl = 0·1$ $NaCl = 0·2$ $SnCl_2 = 0·0083$.

t	3	6	9	12	15	18	21
$\frac{r'}{r}$	1·25	1·575	1·925	2·333	2·833	3·45	4·15
k	9·04	9·15	8·77	8·51	8·37	8·29	8·17

k (Mittel) = 8·61 $K = 957$ k ber. = 991 × 0·009 = 8·92.

Tabelle 10. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0081$.

t	2	4	6	8	10	12
$\frac{r'}{r}$	1·325	1·825	2·5	3·15	4·0	5·2
k	16·2	17·3	18·9	17·0	17·1	17·0

k (Mittel) = 17·3 $K = 961$ k ber. = 991 × 0·018 = 17·8.

2. Azobenzol-m-m'-disulfosäure (1) $\begin{matrix} N-C_6H_4SO_3H\,(3) \\ \| \\ N-C_6H_4SO_3H\,(3). \end{matrix}$

Die Verbindung wurde in Form ihres schön kristallisierenden Kalisalzes durch Reduktion des m-nitrobenzolsulfosauren Kaliums mit Zinkstaub und Kalilauge erhalten. Bei der Reduktion werden 2 Mol. Zinnchlorür verbraucht.

Tabelle 11. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00838$.

t	6	12	18	24	30	36	39
$\frac{r'}{r}$	1·3	1·625	2·025	2·6	3·3	4·15	4·9
k	5·22	4·83	4·84	4·75	4·75	4·72	4·86

k (Mittel) = 4·85 $K = 179$ k ber. = 175 × 0·027 = 4·73.

Tabelle 12. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0083$.

t	3	6	9	12	15	17	19	21
$\frac{r'}{r}$	1·3	1·7	2·225	2·8	3·65	4·4	5·067	6·0
k	10·5	10·8	11·0	10·6	10·4	10·5	11·0	10·3

k (Mittel) = 10·6 $K = 166$ k ber. = 175 × 0·064 = 11·2

Tabelle 13. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00778$.

t	2	4	6	7	8	9	10	11
$\frac{r'}{r}$	1·4	1·9	2·5	2·9	3·4	4·0	4·733	5·333
k	21·6	20·6	19·5	19·5	21·0	19·8	20·0	19·5

k (Mittel) = 20·2 $K = 162$ k ber. = 175 × 0·125 = 21·9.

Tabelle 14. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0048$.

t	3	5	7	9	11	13	15
$\frac{r'}{r}$	1·425	1·75	2·2	2·7	3·2	3·7	4·3
k	20·7	23·3	23·5	23·0	22·0	20·9	20·3

k (Mittel) = 22·0 $K = 176$ k ber. = 175 × 0·125 = 21·9.

Tabelle 15. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00818$.

t	3	6	9	12	15	18	21
$\frac{r'}{r}$	1·3	1·6	1·95	2·45	3·15	3·85	4·6
k	(10·7)	9·58	9·07	9·13	9·35	9·00	8·89

k (Mittel) = 9·17 $K = 183$ k ber. = 175 × 0·05 = 8·75.

Tabelle 16. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00824$.

t	3	5	8	10	12	14	15
$\frac{r'}{r}$	1·4	1·8	2·55	3·15	3·9	4·667	5·267
k	13·6	14·3	14·2	13·9	13·9	13·2	13·4

k (Mittel) = 13·8 $K = 184$ k ber. = 175 × 0·075 = 13·1.

Diskussion der bisher mitgeteilten Resultate.

Wie aus den Tabellen 1—8 und 11—14 hervorgeht, steigt die Reduktionsgeschwindigkeit mit wachsender Chlorwasserstoffkonzentration sehr rasch an. Dividiert man die Geschwindigkeitskonstanten k durch die dritte Potenz der Salzsäurekonzentration, so kommt man zu den mit K bezeichneten Werten, die für jeden der beiden untersuchten Stoffe für die verschiedenen HCl-Konzentrationen nahezu den gleichen Wert ergeben. Man ist demnach berechtigt, die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Salzsäurekonzentration durch die Gleichung

$$k = K \times [HCl]^3$$

darzustellen.

Wie aus den Tabellen 9 und 10 einerseits, 15 und 16 andererseits hervorgeht, wird die Reduktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Chlornatrium erhöht, aber nicht so stark, wie die äquivalente Menge Salzsäure wirken würde. Bildet man das Produkt aus dem Quadrat

der Summe der Konzentrationen von Salzsäure und Chlornatrium mit der Konzentration der Salzsäure in Tabelle 9 z. B. $(0{\cdot}1 + 0{\cdot}2)^2\, 0{\cdot}1$ oder in Tabelle 16 $(0{\cdot}3 + 0{\cdot}2)^2\, 0{\cdot}3$, und dividiert damit in die zugehörige Geschwindigkeitskonstante k, so erhält man einen Wert K, der mit den mit Salzsäure allein erhaltenen nahe übereinstimmt. Daraus folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Potenz des Wasserstoffions und der zweiten Potenz des Chlorions proportional ist, die allgemeine Formel, die sowohl für die Versuche mit Salzsäure allein, als auch für die mit Chlornatriumzusatz gilt, lautet also:

$$k = K \times [H^{\cdot}] \times [Cl']^2.$$

Die unter dieser Voraussetzung berechneten Werte von k stimmen, wie man sieht, mit den gefundenen befriedigend überein. Für K wurde der Mittelwert aus allen unter den wechselnden Konzentrationsbedingungen gefundenen Werten angewandt, bei Azobenzoltrimethylammoniumchlorid ist dieser 991, bei Azobenzoldisulfosäure 175.

Diese unzweifelhafte Gesetzmässigkeit fordert eine Erklärung. Bei meinen oben zitierten Arbeiten über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenür und Halogenwasserstoffsäure hat es sich ergeben, dass die Reduktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Halogenionen, gleichgültig, ob sie von der Wasserstoff- oder der Metallverbindung stammen, proportional ist. Es wurde angenommen, dass Zinnhalogenür und Halogenion zu einem kleinen Teil zum Komplex $SnHlg'_3$ zusammentreten, und dass dieser das eigentliche reduzierende Agens ist. Nennen wir dessen Konzentration ξ, die des Halogenürs in einem bestimmten Zeitpunkt $a - x$ (x ist die verbrauchte Menge), so besteht die Beziehung

$$\xi = \varkappa\,(a - x - \xi)\,[Cl'] = \varkappa\,(a - x)\,[Cl']$$

wenn ξ gegen $a - x$ verschwindet.

Nimmt man nun an, dass der Komplex $SnCl'_3$ ebenso wie bei den Nitrokörpern auch bei den Azoverbindungen das reduzierende Agens ist, macht man weiter die Annahme, dass nicht der Azokörper als solcher, sondern in einer Verbindung mit Salzsäure (solche sind ja in festem Zustand bekannt) reagiert, so kommt man zu einer Reaktionsgleichung, die die experimentell gefundenen Bedingungen erfüllt. Nennt man die Konzentration des Azokörpers b, die des Anlagerungsproduktes, z. B. $C_6H_5N_2C_6H_5, HCl$, η, so ist

$$\eta = \varkappa'\,(b - x - \eta)\,[H^{\cdot}]\,[Cl'] = \varkappa'\,(b - x)\,[H^{\cdot}]\,.\,[Cl'],$$

wenn wieder η gegen $b - x$ zu vernachlässigen ist.

Da der Komplex $SnCl'_3$ (jeweilige Konzentration ξ) und der Komplex Az, HCl (jeweilige Konzentration η) als die eigentlichen reagierenden Stoffe angenommen sind, so kommt man zu folgender Geschwindigkeitsgleichung, deren Geschwindigkeitskonstante k' heissen möge:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot \xi \cdot \eta = k' \varkappa \varkappa' (a - x)(b - x)[H^{\cdot}] \cdot [Cl']^2,$$

wenn man die oben entwickelten Ausdrücke für ξ und η einsetzt. Dies ist aber die Gleichung für bimolekulare Reaktionen, die, wie in der Einleitung entwickelt, zu der für monomolekulare wird, wenn b im Verhältnis zu a klein ist. Das Produkt $k'\varkappa\varkappa'$ ist unsere Konstante K, während $k'\varkappa\varkappa'[H^{\cdot}][Cl']^2$ unsere direkt gefundene Konstante k ist.

Es schien uns von besonderem Interesse, ob die für die echten Azoverbindungen gefundene Gesetzmässigkeit in der Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoff- und Chlorionkonzentration auch bei den Amino- und Oxyazoverbindungen, die ja zum Teil in der chinoiden Form auftreten sollen, nachweisbar ist. Wir untersuchten zu dem Zwecke einige

p-Aminoazoverbindungen.

3. Dimethylaminoazobenzol $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N(CH_3)_2p$.

Der Körper war auf gewöhnliche Weise aus Dimethylanilin und Diazobenzolchlorid bereitet und durch Umkristallisieren gereinigt.

Tabelle 17. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0096$.

t	12	24	30	36	42	48
$\frac{r'}{r}$	1·4	2·0	2·4	2·9	3·4	4·0
k	2·91	3·01	3·04	3·08	3·03	3·01

k (Mittel) $= 3{\cdot}03$ $K = 378$ k ber. $= 368 \times 0{\cdot}008 = 2{\cdot}94$.

Tabelle 18. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00746$.

t	3	6	9	12	14	16	18
$\frac{r'}{r}$	1·25	1·575	1·85	2·5	2·9	3·4	4·0
k	10·0	10·2	10·0	10·2	10·2	10·3	10·4

k (Mittel) $= 10{\cdot}2$ $K = 377$ k ber. $= 368 \times 0{\cdot}027 = 9{\cdot}94$

Tabelle 19. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}004494$.

t	3	6	8	10	12	14
$\frac{r'}{r}$	1·325	1·85	2·3	2·85	3·4	4·2
k	(20·9)	22·8	22·9	22·7	23·3	22·8

k (Mittel) = 22·9 $K = 358$ k ber. = 368 × 0·064 = 23·6

Tabelle 20. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00434$.

t	2	3	4	5	6	7	8
$\frac{r'}{r}$	1·467	1·867	2·267	2·733	3·40	4·067	5·0
k	44·2	48·0	47·2	46·3	47·0	46·2	46·4

k (Mittel) = 46·5 $K = 372$ k ber. = 368 × 0·125 = 46·0

Tabelle 21. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00229$.

t	3	5	7	9	11	13
$\frac{r'}{r}$	1·325	1·675	2·075	2·55	3·2	3·9
k	46·4	45·1	45·6	45·4	45·1	45·8

k (Mittel) = 45·6 $K = 365$ k ber. = 368 × 0·125 = 46·0

Tabelle 22. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00695$.

t	4	6	12	15	18	21	24	27	30
$\frac{r'}{r}$	1·167	1·271	1·667	1·875	2·104	2·375	2·708	3·083	3·458
k	5·54	5·77	6·10	6·03	5·98	5·95	5·97	6·00	5·95

k (Mittel) = 5·92 $K = 370$ k ber. = 368 × 0·016 = 5·89

Tabelle 23. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00791$.

t	4	6	8	10	12	14
$\frac{r'}{r}$	1·475	1·75	2·15	2·5	3·15	3·85
k	12·3	11·8	12·2	11·7	12·1	12·2

k (Mittel) = 12·0 $K = 375$ k ber. = 368 × 0·032 = 11·8

Tabelle 24. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.1$ $SnCl_2 = 0.00682$.

t	3	5	7	9	11	13	15
$\frac{r'}{r}$	1.4	1.8	2.25	2.9	3.8	4.9	6.5
k	16.4	17.3	17.0	17.3	17.8	18.3	18.3

k (Mittel) = 17.5 $K = 364$ k ber. = 368 × 0.048 = 17.7

Tabelle 25. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.1$ $SnCl_2 = 0.00748$.

t	2	4	6	8	10	12
$\frac{r'}{r}$	1.286	1.678	2.216	2.857	3.95	4.8
k	16.8	17.7	17.6	17.6	18.3	17.4

k (Mittel) = 17.6 $K = 366$ k ber. = 368 × 0.048 = 17.7

Tabelle 26. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.2$ $SnCl_2 = 0.00762$.

t	2	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{r'}{r}$	1.433	2.2	2.667	3.333	4.133	5.0	6.3	7.8
k	(23.8)	25.9	25.8	26.4	26.6	26.4	26.9	27.0

k (Mittel) = 26.4 $K = 352$ k ber. = 368 × 0.075 = 27.6.

K (Mittel aus allen Werten) = **368**.

4. p-Diäthylaminazobenzol $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N(C_2H_5)_2$.

Auf analoge Weise wie die Methylverbindung aus Diäthylanilin dargestellt.

Tabelle 27. $HCl = 0.2$ $SnCl_2 = 0.008$.

k (Mittel) = 7.87 $K = 984$ k ber. = 955 × 0.008 = 7.64.

Tabelle 28. $HCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.00782$ $b = 0.000635$[1]).

k (Mittel) = 25.1 $K = 930$ k ber. = 955 × 0.027 = 25.8.

Tabelle 28a. $HCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.00858$.

k (Mittel) = 25.8 $K = 956$ k ber. = 955 × 0.027 = 25.8.

[1]) Gerechnet nach der Formel für bimolekulare Reaktionen:

$$k = \frac{1}{2t\left(\frac{a}{2} - x\right)} \ln \frac{\left(\frac{a}{2} - x\right) b}{(b - x)\frac{a}{2}}.$$

Tabelle 29. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0041$.

k (Mittel) = 61·0 $K = 953$ k ber. = 955 × 0·064 = 61·2.

Tabelle 30. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00794$.

k (Mittel) = 8·41 $K = 934$ k ber. = 955 × 0·009 = 8·60.

Tabelle 31. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00695$.

k (Mittel) = 30·8 $K = 963$ k ber. = 955 × 0·032 = 30·6.

Tabelle 32. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00416$.

k (Mittel) = 72·2 $K = 963$ k ber. = 955 × 0·075 = 71·6.

K (Mittel aus allen Werten) = **955**.

5. Aminoazobenzol $C_6H_5N_2 . C_6H_4 . NH_2p$.

Präparat von Kahlbaum, aus Benzol umkristallisiert.

Tabelle 33. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0084$.

k (Mittel) = 0·90 $K = 900$ k ber. = 726 × 0·001 = 0·73.

Tabelle 34. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00814$.

k (Mittel) = 5·84 $K = 730$ k ber. = 726 × 0·008 = 5·81.

Tabelle 35. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0075$.

k (Mittel) = 20·1 $K = 744$ k ber. = 726 × 0·027 = 19·6.

Tabelle 36. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00828$.

k (Mittel) = 11·3 $K = 707$ k ber. = 726 × 0·016 = 11·6.

Tabelle 37. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00795$.

k (Mittel) = 19·8 $K = 733$ k ber. = 726 × 0·027 = 19·6.

Tabelle 38. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}15$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00807$.

k (Mittel) = 17·6 $K = 718$ k ber. = 726 × 0·0245 = 17·8.

K (aus 34—38) = **726**.

6. Methylorange $p(CH_3)_2N . C_6H_4N_2C_6H_4SO_3Hp$.

Zur Anwendung kam ein im Laboratorium dargestelltes Präparat.

Tabelle 39. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00856$.

k (Mittel) = 2·10 $K = 76$ k ber. = 69·5 × 0·027 = 1·88.

Tabelle 40. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}01409$.

k (Mittel) = 8·57 $K = 69$ k ber. = 69·5 × 0·125 = 8·68.

Tabelle 41. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00758$.

k (Mittel) = 8·75 $K = 70$ k ber. = 69·5 × 0·125 = 8·68.

Tabelle 42. $HCl = 0{\cdot}6$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00768$.

k (Mittel) = 14·3 $K = 66$ k ber. = 69·5 × 0·216 = 15·0.

Tabelle 43. $HCl = 0{\cdot}6$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00836$.

k (Mittel) = 14·3 $K = 66$ k ber. = 69·5 × 0·216 = 15·0.

Tabelle 44. $HCl = 1{\cdot}0$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0018$.

k (Mittel) = 65·0 $K = 65$ k ber. = 69·5 × 1·0 = 69·5.

Tabelle 45. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}01448$.

k (Mittel) = 3·62 $K = 72$ k ber. = 69·5 × 0·05 = 3·48.

Tabelle 46. $HCl = 0{\cdot}5$ $NaCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00179$.

k (Mittel) = 36·2 $K = 72$ k ber. 69·5= × 0·5 = 34·8.

K (Mittel aus allen Versuchen) = **69·5**.

Die vier untersuchten *p*-Aminoazoverbindungen zeigen demnach dasselbe Verhalten bei der Reduktion, wie die beiden „reinen" Azokörper Azobenzoltrimethylammoniumchlorid und *m*-*m'*-Azobenzoldisulfosäure, d. h. die Reduktionsgeschwindigkeit steigt mit der ersten Potenz der Wasserstoffionkonzentration und mit der zweiten Potenz der Chlorionkonzentration. Dies ist befremdend, da man ja diesen Körpern in sauern Lösungen eine chinoide Struktur zuschreibt, wonach sie also unter den Versuchsbedingungen eine andere Konstitution als die „reinen" Azokörper besitzen sollen. Und nun sind es gerade diese *p*-Amidoverbindungen, die sich allein den „reinen" so genau anschliessen, während die *o*-Aminoazokörper und die meisten Oxyazokörper, wie weiter unten gezeigt wird, ein ganz anderes Verhalten aufweisen. Wir vermuteten, ob nicht vielleicht die Hydrolyse dabei eine Rolle spielt, indem ein grösserer Teil der roten Salze in freie Säure und freie Amidoazoverbindung gespalten sein könnte, und zu diesem Zweck haben wir die hydrolytische Konstante des salzsauern Dimethylaminoazobenzols nach der Löslichkeitsmethode bestimmt. Die Löslichkeit der freien Base b in Wasser von 25° wurde angenähert zu 0·000056 norm. gefunden, in 0·1 norm. Salzsäure zu 0·000552, in 0·2 norm. Säure zu 0·00103. Daraus berechnet sich die hydrolytische Konstante zu 0·0113, bzw. 0·0115. Danach sind in einer 0·2 norm. Salzsäure nur 5·4% freie Base enthalten, in einer 0·5 norm. 2·6%, während die Konzentration des Salzes ungefähr proportional mit der

Säurekonzentration ansteigt. Man muss demnach die Reduktionsgeschwindigkeit auf das Salz beziehen. An das Salz lagert sich noch 1 Mol. Chlorwasserstoff an, und dieses Additionsprodukt reagiert mit dem Ion $SnCl_3'$. Der Widerspruch dürfte seine Lösung darin finden, dass in dem eigentlichen reagierenden Stoffe, dem HCl-Additionsprodukte, die chinoide Bindung wieder verschwunden ist, z. B.:

$$C_6H_5.NH.N=C_6H_5=N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown Cl\end{matrix}+HCl=C_6H_5.NH.NCl.C_6H_4.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ <^{CH_3}_{H}\\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

o-Aminoazoverbindungen.

Bei diesen zeigte es sich, dass die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration eine andere war, als bei den bisher besprochenen Verbindungen. Die Geschwindigkeit steigt nicht so stark an. Sie lässt sich, wenigstens in den meisten Fällen, durch die Formel ausdrücken:

$$k = K_1[Cl'] + K_2[H^{\cdot}]\cdot[Cl']^2.$$

Dies bedeutet, dass nicht nur das Additionsprodukt des Azokörpers mit Salzsäure mit dem Ion $SnCl_3'$ reagiert, dieser Reaktion entspricht die Konstante k_2, sondern auch der Azokörper selbst, und die Geschwindigkeit letzterer Reaktion ist durch k_1 bestimmt. Obige Formel lässt sich übrigens, wie später gezeigt wird, auch für die Reduktion gewisser Oxyazokörper anwenden. Die Untersuchung der o-Amidoverbindungen war übrigens durch die grosse Reduktionsgeschwindigkeit der meisten recht erschwert.

7. β-Naphtylaminazobenzolsulfosäure.

Aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtylamin bereitet. Die Berechnung der Versuche geschah nach der Formel

$$k = 260[Cl'] + 6620[H^{\cdot}][Cl']^2,$$

die aus den Versuchsreihen mit 0·1 und 0·2 norm. HCl folgt.

Tabelle 47. $HCl = 0.05$ $SnCl_2 = 0.00172$.

k (Mittel) = 12·3 k ber. = 13·2.

Tabelle 48. $HCl = 0.05$ $SnCl_2 = 0.00832$.

k (Mittel) = 11·6 k ber. = 13·2.

Tabelle 49. $HCl = 0.1$ $SnCl_2 = 0.00442$.

k (Mittel) = 32·4.

Tabelle 50. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00258$.
k (Mittel) = 104·5.

Tabelle 51. $HCl = 0{\cdot}25$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00172$.
k (Mittel) = 167·1 k ber. = 166·4.

Tabelle 52. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00194$.
k (Mittel) = 78·4 k ber. = 78·1.

Tabelle 53. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}15$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00193$.
k (Mittel) = 105·2 k ber. = 105·9.

Die nicht sulfurierte Verbindung Benzolazo-β-naphtylamin liess sich wegen ihrer geringen Löslichkeit in verdünnter Salzsäure nicht untersuchen.

8. Benzolazo-α-naphtylamin-4·7-disulfosäure

NH_2
SO_3H — [Naphthalinring] — $N_2C_6H_5$
SO_3H

Das Präparat wurde durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit α-Naphtylamin-2·7-disulfosäure bereitet. Wegen der grossen Reduktionsgeschwindigkeit konnten nur die Säurekonzentrationen 0·05 und 0·1 untersucht werden, woraus sich unter Anwendung von Mittelwerten die folgende Formel berechnet:

$$k = 596\,[Cl'] + 13466\,[H^{\cdot}][Cl']^2.$$

Tabelle 54. $HCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0016$.
k (Mittel) = 30·7.

Tabelle 55. $HCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}001696$.
k (Mittel) = 31·5.

Tabelle 56. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00191$.
k (Mittel) = 71·2.

Tabelle 57. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00207$.
k (Mittel) = 73·1.

Tabelle 58. $HCl = 0{\cdot}05$ $NaCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}001786$.
k (Mittel) = 56·4 k ber. = 66·3.

Tabelle 59. $HCl = 0{\cdot}05$ $NaCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00292$.
k (Mittel) = 54·6 k ber. = 66·3.

Die Übereinstimmung ist nicht gut. Es wird dadurch zweifelhaft, ob die angewandte Formel in diesem Fall zutrifft.

9. Naphtionsäure-azobenzolsulfosäure

NH_2 — N_2 — SO_3H.

SO_3H

Naphtionsäure wurde mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt. Die Versuche wurden nach der Formel

$$k = 506\,[Cl'] + 32930\,[H^{\cdot}]\,[Cl']^2$$

berechnet, die aus den Versuchen mit 0·05 und 0·1 HCl gefunden wurde. Mit dieser Verbindung wurden auch Versuche mit schwächeren Säurekonzentrationen vorgenommen ($HCl = 0{\cdot}025$ und $0{\cdot}0125$), und hierbei wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass die Reduktionsgeschwindigkeit bei diesen schwachen Säurezusätzen stark ansteigt.

Tabelle 60. $HCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00292$.
k (Mittel) = 29·4.

Tabelle 61. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00276$.
k (Mittel) = 83·5.

Tabelle 62. $HCl = 0{\cdot}05$ $NaCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00312$.
k (Mittel) = 76·0 k ber. = 67·1.

Tabelle 63. $HCl = 0{\cdot}025$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00285$.
k (Mittel) = 64·7.

Tabelle 64. $HCl = 0{\cdot}025$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0026$.
k (Mittel) = 60·9.

Tabelle 65. $HCl = 0{\cdot}0125$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00252$.

t	1	2	3	4	5
$\frac{r'}{r}$	1·7	2·6	3·4	4·2	5·3
k	211	190	162	142	132

Obgleich in Tabelle 65 die k-Werte stark fallen, zeigt sie doch zusammen mit den Tabellen 63 und 64, dass bei schwachen Säurekonzentrationen die Reduktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Säure wieder zunimmt, so dass sie also durch ein Minimum geht, das un-

gefähr bei $HCl = 0{\cdot}05$ liegt. Es ist möglich, dass dies durch die hydrolytische Spaltung des Zinnchlorürs bedingt ist. Das Phänomen soll später eingehender untersucht werden.

10. *p*-Toluolazo-*p*-toluidin $CH_3\langle\quad\rangle - N_2 - \langle\quad\rangle$ (mit CH_3 und NH_2 am zweiten Ring).

Der Körper wurde in bekannter Weise aus *p*-Diazoamidotoluol durch Umlagerung in geschmolzenem *p*-Toluidin mit dem salzsauern Salz als Katalysator bereitet und durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Wie aus den folgenden Versuchsreihen hervorgeht, verhält er sich bei der Reduktion anders, als die bisher behandelten Azoverbindungen.

Tabelle 66. $HCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00243$.
k (Mittel) $= 19{\cdot}3$.

Tabelle 67. $HCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00204$.
k (Mittel) $= 19{\cdot}2$.

Tabelle 68. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00225$.
k (Mittel) $= 44{\cdot}3$.

Tabelle 69. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}003524$.
k (Mittel) $= 43{\cdot}1$.

Tabelle 70. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0021$.
k (Mittel) $= 112{\cdot}8$.

Tabelle 71. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00183$.
k (Mittel) $= 110{\cdot}9$.

Tabelle 72. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00204$.
k (Mittel) $= 110{\cdot}0$.

Tabelle 73. $HCl = 0{\cdot}05$ $NaCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00161$.
k (Mittel) $= 45{\cdot}3$.

Tabelle 74. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00207$.
k (Mittel) $= 120{\cdot}0$.

Tabelle 75. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00144$.
k (Mittel) $= 120{\cdot}2$.

Vergleicht man die Mittelwerte der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Konstanten, so zeigt sich folgendes:

HCl 0·05	*HCl* 0·1	*HCl* 0·2	*HCl* 0·05 *NaCl* 0·05	*HCl* 0·1 *NaCl* 0·1
19·2	43·8	111·2	45·3	120·1

Die Geschwindigkeit steigt demnach mit wachsendem *HCl*-Gehalt, und zwar etwas schneller, als der einfachen Proportionalität entspricht

$$\left(\frac{k_{0\cdot1}}{k_{0\cdot05}} = 2{\cdot}3,\ \frac{k_{0\cdot2}}{k_{0\cdot1}} = 2{\cdot}54\right).$$

Besonders auffallend ist, dass Ersatz eines Teils der Salzsäure durch Chlornatrium nicht, wie bei allen übrigen untersuchten Azokörpern, eine Herabminderung der Geschwindigkeit hervorbringt, vielmehr erfolgt eine, wenn auch kleine, Erhöhung derselben. Im wesentlichen wird man den Reaktionsverlauf in der Weise erklären müssen, dass wie bei den Nitrokörpern das Ion $SnCl_3$ das reduzierende Agens ist und der Wasserstoff hierbei keine wesentliche Rolle spielt. Warum die Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Chlorionkonzentration keine strenge ist, ist dadurch nicht erklärt. Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass bei gewissen Nitroverbindungen wie *o*- und *p*-Nitrobenzolsulfosäure und *o*-Nitrobenzaldehyd eine ähnliche Anomalie beobachtet wurde[1]. Es war nicht ausgeschlossen, dass die Hydrolyse des salzsauern Aminoazotoluol hierbei eine Rolle spiele. Diese ist in der Tat recht gross. Die hydrolytische Konstante dieses Salzes ist im Mittel 0·044, also erheblich grösser als die des Aminoazobenzols (0·01). Der Wert wurde durch Löslichkeitsbestimmungen des Aminoazotoluols bei 25° in reinem Wasser, 0·1 und 0·2 norm. *HCl* bestimmt. Die Löslichkeiten wurden zu 0·000125, 0·000441 und 0·000645 gefunden, woraus der obige Wert folgt. Wenn aber auch die Hydrolyse die Ursache der Abweichung von der Proportionalität sein könnte, indem mit wachsendem Säuregehalt die Menge der freien Base abnimmt, die des Salzes zunimmt und diese zwei Stoffe verschiedene Reduktionsgeschwindigkeit haben können, so spricht doch die Ersetzbarkeit der Säure durch Chlorid dagegen.

Diesen Typus des Reduktionsvorganges haben wir bei anderen Azokörpern nicht auffinden können. Hingegen trat er bei einem Farbstoff von ganz anderer Konstitution auf, nämlich bei Methylenblau. Wir wollten die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei verschiedenen Farbstoffen studieren, doch glückte dies nur mit Methylenblau. Die basischen Farbstoffe der Triphenylmethanreihe werden ja

[1] H. Goldschmidt und E. Sunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 1 (1906).

durch verdünnte Säuren verändert, Farbstoffe vom Fluoreszeintypus wurden nicht reduziert, dasselbe gilt für Eurhodin, das wir prüften. Methylenblau (B. A. S. F.) gab in sehr verdünnten Lösungen folgende Resultate.

11. Methylenblau. $(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_3<^{S}_{N}>C_6H_3-N(CH_3)_2$.

Tabelle 76. $HCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00281$.
k (Mittel) = 9·87.

Tabelle 77. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}001716$.
k (Mittel) = 55·7.

Tabelle 78. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00322$.
k (Mittel) = 25·2.

Tabelle 79. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00171$.
k (Mittel) = 25·6.

Tabelle 80. $HCl = 0{\cdot}05$ $NaCl = 0{\cdot}05$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00317$.
k (Mittel) = 24·6.

Tabelle 81. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00171$.
k (Mittel) = 54·3.

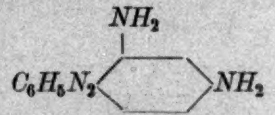
Zusammenstellung der Resultate:

HCl 0·05	HCl 0·1	HCl 0·2	HCl 0·05 $NaCl$ 0·05	HCl 0·1 $NaCl$ 0·1
9·87	25·4	55·7	24·6	54·3

Auch hier steigt die Geschwindigkeit etwas schneller, als der einfachen Proportionalität der Säurekonzentration entspricht, Ersatz eines Teils der Säure durch Chlornatrium ist ohne nennenswerten Einfluss. Der wesentliche Reduktionsvorgang scheint, wie auch beim Amidiazotoluol in der Einwirkung von $SnCl_3'$ auf den Farbstoff zu bestehen, wie bei dem weiter unten behandelten β-Naphtolorange. Bei diesem ist aber völlige Proportionalität zwischen k und der Cl'-Konzentration vorhanden, was hier nicht der Fall ist.

12. Chrysoidin *T.*

Es schien von Interesse, einen Repräsentanten der Chrysoidingruppe zu untersuchen, da die Chrysoidine gleichzeitig *o*- und *p*-Aminoazoverbindungen sind, wie aus der Formel des einfachsten



hervorgeht. Wir untersuchten ein schön kristallisiertes, Chrysoidin *T* bezeichnetes Präparat der B. A. S. F. Es verhielt sich ähnlich wie die zuerst besprochenen *o*-Aminoazoverbindungen, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Chlor- und Wasserstoffionenkonzentration konnte ziemlich genau durch die Formel

$$k = 7{\cdot}5\,[Cl'] + 525\,[H^{\cdot}]\,[Cl']^2$$

die aus den Werten 3·6 für 0·1 HCl und 0·1 $NaCl$ und 36·6 für 0·4 HCl berechnet wurde, zum Ausdruck kommen. Nur die Werte mit 0·2 HCl stimmen nicht gut überein.

Tabelle 82. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00865$.
k (Mittel) = 6·74 k ber. = 5·7.

Tabelle 83. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0088$.
k (Mittel) = 7·07 k ber. = 5·7.

Tabelle 84. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00814$.
k (Mittel) = 16·4 k ber. = 16·4.

Tabelle 85. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00694$.
k (Mittel) = 16·0 k ber. = 16·4.

Tabelle 86. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0029$.
k (Mittel) = 36·8.

Tabelle 87. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00442$.
k (Mittel) = 36·5.

Tabelle 88. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00819$.
k (Mittel) = 3·61.

Tabelle 89. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00816$.
k (Mittel) = 3·58.

Tabelle 90. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}01025$.
k (Mittel) = 12·8 k ber. = 11·7.

Die Nichtübereinstimmung der Versuche mit 0·2 HCl lässt Zweifel daran aufkommen, ob die oben angeführte Gleichung der wahre Ausdruck für die Tatsachen ist. Es sei auf eine eigentümliche Zahlengesetzmässigkeit, die für die Konstanten in den Tabellen 82—85, 88 und 89 zum Ausdruck kommt. Dividiert man nämlich die Konstanten durch das Produkt der Chlor-, Wasserstoffkonzentrationen, so erhält man nahezu denselben Quotienten:

0·1 HCl 0·1 $NaCl$	0·2 HCl	0·3 HCl
$\frac{3.6}{0.2 \times 0.1} = 180$	$\frac{7}{0.2 \times 0.2} = 175$	$\frac{16.2}{0.3 \times 0.3} = 180$

Darnach wäre die Geschwindigkeit dem einfachen Produkt der Ionenkonzentrationen proportional, ein Verhalten, das, wie weiter unten gezeigt wird, bei einem Oxyazokörper, dem α-Naphtolorange, konstatiert wurde. Bei den Reihen mit 0·2 HCl, 0·1 $NaCl$ und mit 0·4 HCl trifft dies inzwischen nicht zu, da findet man höhere Quotienten (213 und 226). Das vorliegende Versuchsmaterial reicht leider nicht aus, um diese Verhältnisse völlig aufzuklären.

Oxyazoverbindungen.

Während bei den Aminoazoverbindungen wenigstens in der *p*-Reihe ein einheitliches Reduktionsgesetz gefunden wurde, verhalten sich die Oxyazoverbindungen, ob sie nun der *p*- oder der *o*-Reihe angehören sehr verschiedenartig, wie aus den Versuchen hervorgeht.

a) *p*-Oxyazokörper.

13. *p*-Oxyazobenzol $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4OH$.

Der Körper wurde auf gewöhnliche Weise aus Phenol und Diazobenzolchlorid bereitet. Das gleichzeitig in kleinen Mengen entstehende *o*-Derivat wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, der Rückstand durch Lösen in Ammoniak von der Disazoverbindung befreit. Das durch Säuren wieder ausgefällte Präparat wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Bei der Schwerlöslichkeit des Körpers in wässerigen Lösungen war es notwendig, ihn mit den angewandten Salzsäure- bzw. Salzsäure-Chlornatriumlösungen längere Zeit auf der Schüttelmaschine zu schütteln, bis eine deutlich gelbe Lösung erhalten wurde. Diese wurde vom Ungelösten abfiltriert, auf Temperatur gebracht und untersucht.

Die Berechnung liess sich nach der Formel

$$k = [Cl'] k_1 + [H^{\cdot}][Cl']^2 k_3$$

durchführen. Unter Anwendung der Konstanten für $HCl = 0{\cdot}2$ und $0{\cdot}5$ ($2{\cdot}0$ und $19{\cdot}7$) kommt man zu der Gleichung

$$k = 4{\cdot}4\,[Cl'] + 140\,[H^{\cdot}]\,[Cl']^2.$$

Tabelle 91. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0110$.

k (Mittel) $= 2{\cdot}02$.

Tabelle 92. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00752$.

k (Mittel) $= 5{\cdot}29$ k ber. $= 5{\cdot}10$.

Tabelle 93. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00587$.

k (Mittel) $= 20{\cdot}1$.

Tabelle 94. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00702$.

k (Mittel) $= 19{\cdot}1$.

Tabelle 95. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00506$.

k (Mittel) $= 19{\cdot}0$.

Tabelle 96. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00754$.

k (Mittel) $= 8{\cdot}95$ k ber. $= 9{\cdot}2$.

Tabelle 97. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00788$.

k (Mittel) $= 8{\cdot}45$ k ber. $= 9{\cdot}2$.

Tabelle 98. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00792$.

k (Mittel) $= 12{\cdot}3$ k ber. $= 12{\cdot}7$.

Tabelle 99. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0078$.

k (Mittel) $= 11{\cdot}4$ k ber. $= 12{\cdot}7$.

14. Oxyazobenzolsulfosäure (Tropäolin *Y*)

$$HO\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_4SO_3H.$$

Aus Phenol in alkalischer Lösung und Diazobenzolsulfosäure bereitet. Das mit Essigsäure ausgefällte primäre Natronsalz wurde mehrmals aus heissem Wasser umkristallisiert.

Die Berechnung der Reduktionsversuche bietet Schwierigkeiten. Am besten stimmt noch die bei den „reinen“ Azokörpern und den *p*-Aminoazokörpern angewandte Formel

$$k = K\,[H^{\cdot}]\,.\,[Cl']^2,$$

doch befriedigt diese nicht die Versuche mit der schwächsten HCl-Konzentration $0{\cdot}2$ m, bei denen K viel zu hoch ausfällt. Als Mittel aus den übrigen Reihen wurde $K = 521$ gefunden.

Tabelle 100. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00799$.
k (Mittel) = 6·17 $K = 771$ k ber. = 4·17.

Tabelle 101. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00778$.
k (Mittel) = 5·78 $K = 723$ k ber. = 4·17.

Tabelle 102. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0072$.
k (Mittel) = 15 $K = 556$ k ber. = 14·1.

Tabelle 103. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00362$.
k (Mittel) = 36·6 $K = 572$ k ber. = 33·3.

Tabelle 104. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00424$.
k (Mittel) = 35·4 $K = 553$ k ber. = 33·3.

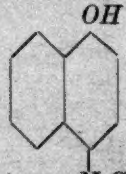
Tabelle 105. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00758$.
k (Mittel) = 17·3 $K = 541$ k ber. = 16·8.

Tabelle 106. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00531$.
k (Mittel) = 24·5 $K = 490$ k ber. = 26·1.

Tabelle 107. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00426$.
k (Mittel) = 34·1 $K = 474$ k ber. = 37·5.

Tabelle 108. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00465$.
k (Mittel) = 37·5 $K = 500$ k ber. = 39·1.

15. α-Naphtolazobenzolsulfosäure (α-Naphtolorange)



Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Liebermann und Jacobson[1]) aus α-Naphtol und diszotierter Sulfanilsäure dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren des Natronsalzes gereinigt. Es kamen Präparate von drei verschiedenen Darstellungen zur Verwendung.

Die Reduktionskinetik des α-Naphtolorange schliesst sich nicht denen der bisher behandelten Stoffe an. Die Abhängigkeit der Kon-

[1]) Ann. d. Chemie **211**, 60.

stanten von der Chlor- und Wasserstoffionenkonzentration lässt sich mit wenigen Ausnahmen durch die Gleichung

$$k = K[H^{\cdot}][Cl']$$

ausdrücken, d. h. die Geschwindigkeit ist einfach proportional der Konzentration der beiden Ionenarten. Berechnet man aus den gefundenen Konstanten dieses K durch Division mit dem Ionenprodukt, so findet man in den meisten Fällen Werte, die um 130 herum liegen. Nur die mit den kleinsten und mit den grössten Ionenprodukten geben abweichende Werte, die ersteren um 115, die letzteren um 145. Eine befriedigende Übereinstimmung erhält man nach der Gleichung

$$k = 99{\cdot}6\,[H^{\cdot}]\,.\,[Cl'] + 90{\cdot}7\,[H^{\cdot}][Cl']^2,$$

die unter Zuhilfenahme des Mittelwertes für 0·3 norm. HCl, 11·4 und des Wertes für 0·5 norm. HCl, 36·2 berechnet ist. Dies ist wohl so zu deuten: Der Komplex Az, HCl ist hier, wie z. B. bei den *p*-Aminoverbindungen, der Angriffspunkt für die Reduktion; dieser wird aber hier nicht allein von dem Komplexion $SnCl_3'$ angegriffen (dessen Wirkung kommt in dem zweiten Glied der Gleichung zum Ausdruck), sondern auch von dem nicht mit Salzsäure kombinierten Zinnchlorür, eventuell dem Ion $SnCl^{\cdot}$.

Tabelle 109. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00801$.

k (Mittel) = 4·55 k ber. = 99·6 × 0·04 + 90·7 × 0·008 = 4·71.

Tabelle 110. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00806$.

k (Mittel) = 4·69 k ber. = 4·71.

Tabelle 111. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00822$.

k (Mittel) = 4·48 k ber. = 4·71.

Tabelle 112. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00805$.

k (Mittel) = 11·9 k ber. = 11·4.

Tabelle 113. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00772$.

k (Mittel) = 10·9 k ber. = 11·4.

Tabelle 114. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0082$.

k (Mittel) = 11·4 k ber. = 11·4.

Tabelle 115. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0082$.

k (Mittel) = 20·2 k ber. = 99·6 × 0·16 + 90·7 × 0·064 = 20·7.

Tabelle 116. $HCl = 0.5$ $SnCl_2 = 0.00789$.
k (Mittel) = 36·2 k ber. = 36·2.

Tabelle 117. $HCl = 0.2$ $NaCl = 0.1$ $SnCl_2 = 0.0072$.
k (Mittel) = 7·78 k ber. = 99·6 × 0·06 + 90·7 × 0·018 = 7·60.

Tabelle 118. $HCl = 0.2$ $NaCl = 0.2$ $SnCl_2 = 0.0083$.
k (Mittel) = 10·0 k ber. = 99·6 × 0·08 + 90·7 × 0·032 = 10·9.

Tabelle 119. $HCl = 0.2$ $NaCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.00856$.
k (Mittel) = 13·7 k ber. = 99·6 × 0·1 + 90·7 × 0·05 = 14·4.

Tabelle 120. $HCl = 0.2$ $NaCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.0078$.
k (Mittel) = 14·3 k ber. = 14·4.

Tabelle 121. $HCl = 0.2$ $NaCl = 0.4$ $SnCl_2 = 0.00822$.
k (Mittel) = 17·7 k ber. = 99·6 × 0·12 + 90·7 × 0·072 = 18·5.

Tabelle 122. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.1$ $SnCl_2 = 0.00816$.
k (Mittel) = 14·9 k ber. = 99·6 × 0·12 + 90·7 × 0·048 = 16·3.

Tabelle 123. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.2$ $SnCl_2 = 0.0088$.
k (Mittel) = 21·7 k ber. = 99·6 × 0·15 + 90·7 × 0·075 = 21·7.

Tabelle 124. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.00837$.
k (Mittel) = 25·8 k ber. = 99·6 × 0·18 + 90·7 × 0·108 = 27·7.

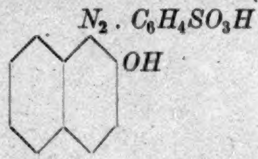
Tabelle 125. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.00823$.
k (Mittel) = 26·5 k ber. = 27·7.

b) *o*-Oxyazokörper.

Von diesen liess sich Benzolazo-*p*-Kresol wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersuchen. Die zugehörige Sulfosäure, aus Diazobenzolsulfosäure und *p*-Kresol dargestellt, hat eine so grosse Reduktionsgeschwindigkeit, dass eine Untersuchung unmöglich war. Aus demselben Grund liess sich auch das Echtrot *B* der B. A. S. F., das Kupplungsprodukt der 1·4-Diazonaphtalinsulfosäure mit 1·4-Naphtolsulfosäure, nicht untersuchen. Wir beschränkten uns daher auf die Untersuchung einiger *β*-Naphtolderivate, die ein von den bisher besprochenen Oxyazokörpern abweichendes Verhalten zeigten. Es sei übrigens bemerkt, dass die eingangs genannte Benzolazo-*β*-Naphtoldisulfosäure *G*

und ihre Substitutionsprodukte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und die später mitgeteilt werden soll, sich wieder anders verhält.

16. β-Naphtolazobenzolsulfosäure (β-Naphtolorange)



Zur Untersuchung wurde ein von Kahlbaum bezogenes Präparat angewandt. Die Verbindung zeigt die Eigentümlichkeit, dass ihre Reduktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionkonzentration so gut wie unabhängig war. Die Verhältnisse liegen hier wie bei der Reduktion der Nitrokörper, die Konstanten lassen sich nach der einfachen Formel

$$k = K[Cl']$$

berechnen. Wie diese Formel verlangt, lässt sich die Salzsäure zum grossen Teil durch Chlornatrium ersetzen, ohne dass die Geschwindigkeit verändert wird. Man muss daher annehmen, dass hier im grossen und ganzen die Reaktion in der Weise verläuft, dass der Farbstoff als solcher mit dem Ion $SnCl_3'$ reagiert. Die berechneten Werte in den folgenden Tabellen entsprechen der Formel

$$k = 25{\cdot}8\,[Cl'].$$

Tabelle 126. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00823$.

k (Mittel) = 5·30 k ber. = 5·16.

Tabelle 127. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00828$.

k (Mittel) = 5·49 k ber. = 5·16.

Tabelle 128. $HCl = 0{\cdot}1$ $NaCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00785$.

k (Mittel) = 5·20 k ber. = 5·16.

Tabelle 129. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}01042$.

k (Mittel) = 8·04 k ber. = 7·74.

Tabelle 130. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00958$.

k (Mittel) = 8·16 k ber. = 7·74.

Tabelle 131. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00816$.

k (Mittel) = 12·5 k ber. = 12·9.

Tabelle 132. $HCl = 0.5$ $SnCl_2 = 0.008412$.
k (Mittel) = 11·9 k ber. = 12·9.

Tabelle 133. $HCl = 0.2$ $NaCl = 0.3$ $SnCl_2 = 0.00812$.
k (Mittel) = 13·1 k ber. = 12·9.

Tabelle 134. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.2$ $SnCl_2 = 0.00824$.
k (Mittel) = 11·8 k ber. = 12·9

Tabelle 135. $HCl = 0.3$ $NaCl = 0.2$ $SnCl_2 = 0.00842$.
k (Mittel) = 12·5 k ber. = 12·9.

Tabelle 136. $HCl = 1.0$ $SnCl_2 = 0.00592$.
k (Mittel) = 27·6 k ber. = 25·8.

Tabelle 137. $HCl = 1.0$ $SnCl_2 = 0.00475$.
k (Mittel) = 24·9 k ber. = 25·8.

Tabelle 138. $HCl = 1.0$ $SnCl_2 = 0.00791$.
k (Mittel) = 25·2 k ber. = 25·8.

17. Benzolazo-β-Naphtolsulfosäure S (Ponceau 4 GB)

$N_2C_6H_5$, $-OH$, SO_3H

Der Farbstoff wurde durch Kombination von Diazobenzolchlorid und β-Naphtolsulfosäure S bereitet. Sein Verhalten bei der Reduktion ist etwas anders, als das des β-Naphtolorange. Wohl zeigt sich auch hier die Ersetzbarkeit der Salzsäure durch Metallchlorid, aber mit abnehmender Chlorkonzentration nähert sich die Reduktionsgeschwindigkeit nicht Null, sondern einem endlichen Werte, so dass die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Chlorionenkonzentration durch die Gleichung auszudrücken ist

$$k = K_1 + K_2 [Cl']$$.

Dies deutet darauf, dass neben dem Ion $SnCl_3'$, dessen Konzentration der Chlorionenkonzentration proportional ist, noch ein anderer reduzierender Faktor, der davon unabhängig ist, mitwirkt. Dies dürfte das Zinnchlorür als solches sein. Die Vermutung, dass es das Zinnion selbst wäre, hält nicht Stich, wie aus den später mitzuteilenden Ver-

suchen mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure hervorgeht, die mit einem andern dasselbe Verhalten zeigenden Farbstoff ausgeführt wurden.

Die Versuche wurden nach der Formel

$$k = 1{\cdot}8 + 23{\cdot}9\,[Cl']$$

berechnet, die aus den Versuchen mit 0·2 und 0·5 norm. HCl ($k = 6{\cdot}57$, bzw. 13·75) folgt.

Tabelle 139. $HCl = 0{\cdot}1$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00861$.
k (Mittel) = 4·32 k ber. = 4·19.

Tabelle 140. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00844$.
k (Mittel) = 6·52.

Tabelle 141. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00837$.
k (Mittel) = 6·62.

Tabelle 142. $HCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00856$.
k (Mittel) = 9·32 k ber. = 9·0.

Tabelle 143. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00841$.
k (Mittel) = 13·6.

Tabelle 144. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00834$.
k (Mittel) = 13·9.

Tabelle 145. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00896$.
k (Mittel) = 13·7 k ber. = 13·75.

Tabelle 146. $HCl = 1{\cdot}0$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00715$.
k (Mittel) = 26·5 k ber. = 25·7.

Tabelle 147. $HCl = 0{\cdot}5$ $NaCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00738$.
k (Mittel) = 26·1 k ber. = 25·7.

18. Benzolazo-β-Naphtoldisulfosäure R (Ponceau G)

$N_2C_6H_5$
—OH
SO_3H —SO_3H

Dargestellt durch Kupplung von Diazobenzolchlorid und R-Säure. Der Reaktionsverlauf ist derselbe wie bei Nr. 17. Aus den Versuchen mit $HCl = 0{\cdot}2$ und 0·5 folgt die Gleichung

$$k = 6{\cdot}7 + 10{\cdot}7\,[Cl'].$$

Tabelle 148. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}01458$.

k (Mittel) = 8·82.

Tabelle 149. $HCl = 0{\cdot}4$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00669$.

k (Mittel) = 11·1 k ber. = 11·0.

Tabelle 150. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00662$.

k (Mittel) = 12·0.

Tabelle 151. $HCl = 0{\cdot}2$ $NaCl = 0{\cdot}3$ $SnCl_2 = 0{\cdot}0075$.

k (Mittel) = 12·5 k ber. = 12·0.

Tabelle 152. $HCl = 1{\cdot}0$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00636$.

k (Mittel) = 16·2 k ber. = 17·4.

19. *m*-Xylolazo-*β*-Naphtoldisulfosäure *R* (Ponceau 2 *R*)

CH_3

N_2 CH_3

OH

SO_3H SO_3H

Zur Anwendung kam ein Präparat der B. A. S. F. Auch hier verläuft die Reaktion nach demselben Typus wie bei den zwei vorhergehenden Farbstoffen. Die zur Berechnung angewandte Gleichung lautet

$$k = 1{\cdot}15 + 1{\cdot}45\,[Cl']$$.

Sie ist aus den Versuchen mit 0·2 und 0·1 norm. Salzsäure abgeleitet. Auffällig ist hier die Langsamkeit der Reduktion. Vielleicht spielt hier die „sterische Behinderung“ eine Rolle, bedingt durch die Orthostellung einer Methylgruppe im Xylolrest zur Azogruppe. Dies liesse sich durch einen Vergleich der entsprechenden Kupplungsprodukte der *R*-Säure mit *o*- und *p*-Diazotoluolchlorid entscheiden.

Tabelle 153. $HCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00844$.

k (Mittel) = 1·44.

Tabelle 154. $HCl = 0{\cdot}5$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00785$.

k (Mittel) = 1·85 k ber. = 1·88.

Tabelle 155. $HCl = 0{\cdot}3$ $NaCl = 0{\cdot}2$ $SnCl_2 = 0{\cdot}008$.

k (Mittel) $= 1{\cdot}84$ k ber. $= 1{\cdot}88$.

Tabelle 156. $HCl = 1{\cdot}0$ $SnCl_2 = 0{\cdot}00794$.

k (Mittel) $= 2{\cdot}60$.

Wie aus Tabelle 154 und 155 hervorgeht, kann Chlornatrium die Salzsäure ersetzen, ohne dass die Geschwindigkeit verändert wird.

Reduktion mit Zinnbromür und Bromwasserstoff.

Um zu prüfen, ob die bisher erhaltenen Gesetzmässigkeiten nur an das Reduktionsmittel Zinnchlorür-Chlorwasserstoff gebunden sind oder auch für andere Halogenverbindungen gelten, haben wir einige Reduktionsversuche mit den Bromverbindungen vorgenommen. Soweit es sich bis jetzt übersehen lässt, zeigt sich völlige Analogie. Es ist aber nicht gesagt, ob nicht bei anderen als den untersuchten Azoverbindungen Abweichungen auftreten. Bei der hier nicht behandelten Benzolazo-β-Naphtoldisulfosäure G scheint ein solcher Fall vorzuliegen.

m-m'-Azobenzodisulfosäure.

Tabelle 157. $HBr = 0{\cdot}2$ $SnBr_2 = 0{\cdot}0058$.

k (Mittel) $= 10{\cdot}2$ $K = \frac{10{\cdot}2}{0{\cdot}008} = 1275$.

Tabelle 158. $HBr = 0{\cdot}3$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00636$.

k (Mittel) $= 31{\cdot}1$ $K = \frac{31{\cdot}1}{0{\cdot}027} = 1152$.

Die Gleichung $k = K[Br']^3$ scheint demnach zu gelten.

Dimethylaminobenzol.

Tabelle 159. $HBr = 0{\cdot}2$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00627$.

k (Mittel) $= 8{\cdot}0$ $K = \frac{8}{0{\cdot}008} = 1000$.

Tabelle 160. $HBr = 0{\cdot}2$ $SnBr_2 = 0{\cdot}01098$.

k (Mittel) $= 7{\cdot}86$ $K = \frac{7{\cdot}86}{0{\cdot}008} = 982$.

Tabelle 161. $HBr = 0{\cdot}3$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00476$.

k (Mittel) $= 24{\cdot}3$ $K = \frac{24{\cdot}3}{0{\cdot}027} = 900$.

Tabelle 162. $HBr = 0{\cdot}2$ $KBr = 0{\cdot}1$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00598$.

k (Mittel) $= 16{\cdot}4$ $K = \frac{16{\cdot}4}{0{\cdot}018} = 911$.

Diaethylaminoazobenzol.

Tabelle 163. $HBr = 0{\cdot}2$ $SnBr_2 = 0{\cdot}006$.

k (Mittel) $= 19{\cdot}2$ $K = \frac{19{\cdot}2}{0{\cdot}008} = 2400$.

Tabelle 164. $HBr = 0{\cdot}3$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00281$.

k (Mittel $= 66{\cdot}0$ $K = \frac{66}{0{\cdot}027} = 2444$.

Tabelle 165. $HBr = 0{\cdot}2$ $KBr = 0{\cdot}1$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00332$.

k (Mittel) $= 42{\cdot}0$ $K = \frac{42}{0{\cdot}018} = 2333$.

Die Tabellen 159—165 zeigen, dass für die beiden untersuchten *p*-Aminoazoverbindungen die Beziehung

$$k = K[H^{\cdot}] \cdot [Br]^2$$

gilt, die Analogie mit Zinnchlorür-Salzsäure ist also gewahrt. Was das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ anbelangt, so ist es bei diesen zwei Stoffen nahezu dasselbe, nämlich 2·5. Für die Azobenzoldisulfosäure dagegen kommt ein viel grösserer Wert heraus, $\frac{1214}{175} = 6{\cdot}9$. Dieser grosse Unterschied scheint auffällig, wenn man bedenkt, dass bei der Reduktion der Nitrokörper, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, das Verhältnis der für Zinnbromür und Zinnchlorür erhaltenen Konstanten immer nahe dasselbe ist, etwa 8, und auch für die Reduktion der Hydroxylaminoverbindungen haben H. Goldschmidt und E. Sunde etwas ähnliches gefunden. Indessen muss man bedenken, dass die Konstante K im Falle der Azokörper auch die Gleichgewichtskonstante $\varkappa'$ enthält, die sich auf das Gleichgewicht Halogenwasserstoff-Azokörper bezieht, und diese kann bei Ersatz der Salzsäure durch Bromwasserstoff verschieden variieren.

Von besonderem Interesse schien es, Stoffe, für die die Gleichung

$$k = K_1 + K_2\,[Cl']$$

gefunden wurde, auf ihr Verhalten gegen Zinnbromür zu prüfen. Ist nämlich der Bestandteil der Zinnlösung, dessen Wirkung die von der

Halogenionkonzentration unabhängige Konstante k_1 entspricht, das Zinnion $Sn^{\cdot\cdot}$, so kann bei Ersatz von Chlor durch Brom nur k_2 verändert werden. Wir wählten zur Untersuchung die

Benzolazo-β-Naphtoldisulfosäure *R*.

Tabelle 166. $HBr = 0{\cdot}2$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00462$.
k (Mittel) = 61·4 k ber. = 61·4.

Tabelle 167. $HBr = 0{\cdot}3$ $SnBr_2 = 0{\cdot}002704$.
k (Mittel) = 76·1 k ber. = 77·1.

Tabelle 168. $HBr = 0{\cdot}4$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00255$.
k (Mittel) = 94·9 k ber. = 92·8.

Tabelle 169. $HBr = 0{\cdot}2$ $KBr = 0{\cdot}1$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00301$.
k (Mittel) = 73·3 k ber. = 77·1.

Tabelle 170. $HBr = 0{\cdot}2$ $KBr = 0{\cdot}1$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00406$.
k (Mittel) = 75·5 k ber. = 77·1.

Der Vergleich von Tabelle 167 mit Tabelle 169 und 170 zeigt, dass auch hier der Halogenwasserstoff durch Halogenmetall ersetzt werden kann, ohne merkliche Beeinflussung der Geschwindigkeit. Die Berechnung von k erfolgt hier nach der Gleichung

$$k = 30 + 157\,[Br'],$$

wie bei der Zinnchlorürreaktion ist also ein von der Halogenkonzentration unabhängiges Glied vorhanden, dieses ist aber von dem bei den Chlorversuchen erhaltenen (6·7) verschieden. Daraus folgt, dass nicht das Zinnion, sondern die Zinnhalogenverbindung reduzierend wirkt.

Das Verhältnis $\frac{K_{2,Br}}{K_{2,Cl}}$ ist hier $\frac{157}{10{\cdot}7} = 14{\cdot}7$. Um zu prüfen, wie sich dieses Verhältnis bei anderen Farbstoffen stellt, haben wir zurzeit nur zwei Versuchsreihen zu unserer Verfügung.

β-Naphtolazobenzolsulfosäure.

Tabelle 171. $HBr = 0{\cdot}3$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00376$.
k (Mittel) = 115.

Benzolazo-β-Naphtolsulfosäure *S*.

Tabelle 172. $HBr = 0{\cdot}3$ $SnBr_2 = 0{\cdot}00329$.
k (Mittel) = 88·2.

Bei dem ersten der beiden untersuchten Körper ist K_1 gleich Null, man findet das Verhältnis der beiden K_2 durch Division von 115 durch 8·1, den Mittelwert für 0·3 *HCl* (vgl. Tabelle 129 und 130) zu 14·2, also fast genau dieselbe Zahl, die bei Ponceau *G* gefunden wurde. Hingegen trifft dies nicht für die Benzolazo-β-Naphtolsulfosäure *S* zu, denn $K_{2,Br}$ müsste dann $23·9 \times 14·7 = 351·3$ sein, $0·3\,K_{2,Br} = 105·3$, während *k*, das die Summe von K_1 und $0·3\,K_2$ ist, zu 88·2 gefunden wurde. Dies muss noch eingehender geprüft werden.

Zusammenfassung.

1. Die Reduktion der Azokörper durch Zinnhalogenür und Halogenwasserstoffsäure ist in allen Fällen eine bimolekulare Reaktion, da die Umsetzungsgeschwindigkeit der Zinnkonzentration proportional ist. In den Fällen, in denen der Azokörper durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen zu zwei Aminokörpern gespalten wird, ist demnach eine Zweistufenreaktion anzunehmen. Als erste Stufe, die mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, erfolgt die Reduktion zu einem Hydrazokörper, der dann mit unendlicher Geschwindigkeit weiter reduziert wird.

2. Die Reduktion erfolgt in den meisten Fällen wie die der Nitrokörper durch das in der sauern Zinnlösung in geringer Konzentration vorhandene Komplexion $SnCl_3'$, doch kann mitunter auch das Zinnhalogenür selbst reduzierend wirken. Beide Wirkungen können gleichzeitig auftreten. Als Beispiel für die alleinige Wirkung des Komplexions dient das β-Naphtolorange und vielleicht auch das Aminoazotoluol. Beispiele für die kombinierte Wirkung sind Benzolazo-β-Naphtolsulfosäure *S*, Benzolazo-β-Naphtoldisulfosäure *R* und Ponceau 2 *R*. Die Geschwindigkeitskonstante ist im ersten Fall $k = K\,[Hlg']$, sie ist proportional der Halogenionkonzentration wie bei der analogen Reduktion der Nitrokörper. Im zweiten Fall gilt die Formel $k = K_1 + K_2\,[Hlg']$. Wie es diese Formeln verlangen, kann bei der Reduktion derartiger Körper die Halogenwasserstoffsäure weitgehend durch Halogenmetall ersetzt werden, ohne dass eine Veränderung der Reduktionsgeschwindigkeit eintritt.

3. In vielen Fällen ist es nicht der Azokörper als solcher, sondern ein in geringer Konzentration auftretendes Anlagerungsprodukt desselben mit der Säure, das primär die Reduktion erleidet. Wenn dieses Additionsprodukt mit dem Ion $SnCl_3'$ reagiert, folgt für die Geschwindigkeitskonstante die Formel $k = K[H^{\cdot}][Hlg]^2$, die für den Fall

der Abwesenheit von Halogenmetall zu $k = K[HlgH]^3$ wird. Diese Formeln wurden bei den zwei untersuchten „reinen“ Azoverbindungen, sowie bei vier *p*-Aminoazokörpern nachgewiesen. Auch das Tropäolin *Y*, ein Oxyazokörper, scheint sich so zu verhalten. Wie aus den Formeln hervorgeht, bewirkt bei derartigen Azokörpern Zusatz von Halogenmetall zwar eine Vergrösserung der Geschwindigkeit, aber nicht in dem Masse, wie sie der äquivalente Zusatz von Halogenwasserstoffsäure wirken würde.

4. Es wurden Fälle beobachtet, wo die Reaktion nach der Gleichung $k = K_1[Cl'] + K_2[H^{\cdot}][Cl]^2$ verlief, wie z. B. beim Oxyazobenzol. Hier ist anzunehmen, dass sowohl der Azokörper selbst wie auch sein Säureanlagerungsprodukt mit $SnHlg'_3$ reagieren.

5. Die Untersuchung des α-Naphtolorange ergab, dass auch das Zinnhalogenür als solches mit dem Säureanlagerungsprodukt des Azokörpers reagieren kann. Würde diese Reaktion für sich allein verlaufen, so würde die Formel $k = K[H^{\cdot}][Cl']$ gelten. Indessen scheint auch $SnHlg'_3$ einzuwirken, so dass die Gleichung zu $k = K_1[H^{\cdot}][Hlg'] + K_2[H^{\cdot}][Hlg]^2$ verändert wird.

6. Vergleichende Versuche über die Wirkung von Zinnchlorür-Salzsäure einerseits, Zinnbromür-Bromwasserstoffsäure andererseits ergaben, dass das Bromür rascher reduziert als das Chlorür. Das Verhältnis der beiden Reduktionsgeschwindigkeiten scheint bei den verschiedenen Azokörpern stark zu variieren. Soweit unsere Untersuchungen reichen, scheint der Ersatz von Chlor durch Brom den Typus des Reaktionsverlaufs für die betreffende Azoverbindung nicht zu ändern.

7. Endlich sei noch hervorgehoben, dass die katalytische Wirkung der Halogen-, bzw. Wasserstoffionen, wie sie bei den verschiedenen Typen der Azoreduktion beobachtet wurde, keine Abhängigkeit von dem Dissoziationsgrad der angewandten starken Elektrolyten zeigt, sondern der Totalkonzentration derselben proportional ist, ein Phänomen, das ja durchaus nicht vereinzelt dasteht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Kristiania, Chemisches Laboratorium der Universität.
Juni 1920.

Über die Verwendung von photoelektrischen Zellen zur Messung der Lichtabsorption in Lösungen.

von

Hans von Halban und Heribrant Geigel.

Mit 2 Figuren, 2 Diagrammen und 3 Tabellen im Text.

(Eingegangen am 22. 7. 20.)

Für die in der folgenden Abhandlung beschriebene und andere, noch im Gang befindliche Untersuchungen war eine Anordnung notwendig, die es ermöglicht, Reaktionen durch Lichtabsorptionsmessungen zu verfolgen.

Die üblichen Spektrophotometer, bei denen subjektiv mit dem Auge beobachtet wird, geben nur in einem Teil des sichtbaren Spektrums genügend genaue Resultate und das dauernde Arbeiten mit ihnen ist sehr ermüdend. Wir haben deshalb versucht, Alkalimetallzellen mit Argonfüllung nach Elster und Geitel heranzuziehen[1]).

Photoelektrische Zellen wurden schon öfter zur Messung der Lichtabsorption in Gasen[2]) und Lösungen[3]) benutzt. Ihr Gebrauch hat sich aber in nichtphysikalischen Kreisen nicht einzubürgern vermocht.

Tatsächlich ist es auf Grund der vorliegenden Literatur für den, der noch keine Erfahrung auf diesem Gebiet hat, nicht leicht, mit den Photozellen zu arbeiten.

---

[1]) Näheres über die Zellen findet sich ausser in den zahlreichen Arbeiten von J. Elster und H. Geitel u. a. in den zusammenfassenden Darstellungen von R. Pohl und P. Pringsheim, Sammlung Vieweg, Heft 1; W. Hallwachs, Handbuch der Radiologie, III; Hughes, Die Lichtelektrizität, Leipzig 1915.

[2]) Vgl. H. Kreusler, Ann. d. Physik **6**, 412 (1901); E. Meyer, Ann. d. Physik **12**, 849 (1903); F. Krüger und M. Moeller, Physik. Zeitschr. **13**, 729 (1912); H. Dember, Leipz. Ber. **64**, 259 (1912); W. Hallwachs, Ann. d. Physik **30**, 602 (1909); H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. **11**, 1168 (1910).

[3]) Ch. Winther, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 390 (1913).

Da die Anordnung, zu der wir schliesslich gelangten, sich gerade für chemische Zwecke besonders eignet, dürfte es nicht überflüssig erscheinen, sie so zu beschreiben, dass danach unmittelbar und ohne Zeitverlust gearbeitet werden kann.

Dabei dürfte es von Nutzen sein, kurz anzugeben, warum die anderen in Betracht kommenden Methoden unserem Zweck weniger entsprechen.

Soll die Absorptionsmessung als analytisches Hilfsmittel dienen, muss sie beträchtlichen Anforderungen an die Genauigkeit genügen. Andererseits eignet sich, besonders für kinetische Zwecke, nur eine nicht zu zeitraubende Methode. Man muss deshalb mit möglichst konstanter Lichtquelle arbeiten. Denn wenn man auch, wovon noch die Rede sein wird, beim Arbeiten mit inkonstanten Lichtquellen recht genaue Werte als Mittelwerte aus einer grossen Zahl von Messungen erhalten kann, ist ein solches Verfahren zeitraubend und ermüdend und deshalb für kinetische Zwecke kaum geeignet.

Als konstante Lichtquellen stehen aber nur solche mit kontinuierlichem Spektrum zur Verfügung. Blendet man dann einen genügend engen Spektralbereich heraus, erhält man schwaches Licht. Messung des Photostromes mit dem Galvanometer kommt infolgedessen nur für den günstigsten Teil des Spektrums in Betracht, ganz abgesehen davon, dass sich Anordnungen mit Galvanometer für chemische Laboratorien weniger eignen.

Es käme dann vor allem die Messung der Aufladezeit des Elektrometers in Betracht[1]). Diese Methode, die auch wir ursprünglich verwendeten, ist bis zu den äussersten Grenzen der Empfindlichkeit der Zellen verwendbar. Sie ist aber recht zeitraubend, besonders, wenn es sich um zu kleine Konzentrationsbereiche handelt. Kürzere Zeiten als 30″ geben keine genügende Genauigkeit, variiert die Lichtstärke aber im Verhältnis 1 : 20, kommt man auf 10′[2]). Und solche Beobachtungen müssen, wenn das Ergebnis genau und sicher sein soll, mehrmals wiederholt werden! Man könnte die Methode durch Kombination mit einer geeichten Lichtschwächung verbessern, sie bleibt aber immer unbequem und ist, da man mit geringen Strom- bzw. Lichtstärken arbeiten muss, Störungen ausgesetzt, die die Sicherheit der Ergebnisse beeinträchtigen.

---

[1]) Vgl. u. a. die oben zitierten Arbeiten von H. Dember und Chr. Winther.

[2]) Misst man je nach der Absorption die Aufladezeit über eine geringere Zahl von Skalenteilen, erreicht man, zum mindesten mit einem Fadenelektrometer, keinen hohen Grad von Genauigkeit.

Wir haben versucht, bei grösserer Stromstärke genügend grosse Aufladezeit durch Einschalten eines Kondensators bzw. abgestufter Kondensatoren für verschieden konzentrierte Lösungen zu erreichen. Es zeigte sich aber, dass es zum mindesten recht schwierig ist, Kondensatoren herzustellen, die in Bezug auf Isolierung und mechanische Unveränderlichkeit wirklich allen Anforderungen genügen, die hier gestellt werden müssen — die käuflichen Kondensatoren tun dies nicht — auch bleibt die Methode zeitraubend und unbequem.

Gelegentlich wurde auch die Stärke des Photostromes durch Messung des stationären Ausschlages ermittelt, auf den sich das durch einen hohen Widerstand geerdete Elektrometer einstellt. Gegen die Methode spricht vor allem, dass, wenn Genauigkeit und grosse Variation der Lichtstärke verlangt werden, das so bequeme Fadenelektrometer sich für sie nicht eignet.

Am besten hat sich schliesslich die folgende Nullmethode bewährt, mit der wir dauernd arbeiten. Durch eine an einen hohen (Xylol-) Widerstand angelegte Spannung wird dem Elektrometerfaden ein Strom zugeführt, der den Photostrom kompensiert[1]). Die Spannung, die dem Photostrom und damit der Lichtstärke proportional ist, wird direkt an einem geeigneten Voltmeter abgelesen.

Die Versuchsanordnung.

Fig. 1 gibt einen schematischen Überblick. Die Linse *Ls* wirft ein Bild der Lichtquelle *L* auf den Kollimatorspalt des Monochromators *M*. Das aus dem Okularspalt austretende Licht beleuchtet die Zelle *Z*, deren Alkalimetallbelegung mit dem negativen Pol der Batterie B_1 verbunden ist. Der positive Pol der Batterie ist geerdet.

Der Faden des Elektrometers *E* ist mit dem anderen Pol der Zelle (Platinring) und ausserdem durch den Xylolwiderstand *X* mit dem Schieber des Schieberwiderstandes *R* verbunden. Die Spannung der Batterie B_2 liegt zwischen dem einen Ende von *R* und der Erde. Das andere Ende von *R* ist ebenfalls geerdet. Die Spannung zwischen diesem Ende und dem Schieber wird an dem Voltmeter *V* abgelesen.

Es soll nun auf die Einzelheiten unserer Anordnung eingegangen werden. Über mögliche Vereinfachungen s. unten S. 249.

Als Lichtquelle verwenden wir eine Nitralampe der A. E. G. für

[1]) Vgl. Über die Verwendung von Nullmethoden zu ähnlichen Zwecken E. Rutherford, Handbuch d. Radiologie II, 70 (1913); H. Geiger und W. Makover, D. Wissenschaft, Bd. 65, 15 (1920); ferner H. Seemann, Diss., Königsberg 1912.

Automobilscheinwerfer mit Gewinde, „Kugelform ohne Spitze". (Lampen mit federnder [Swan-]Fassung haben keinen genügend sicheren Kontakt.) Am besten hat sich die 50kerzige Lampe bewährt, deren Fadenbild den Spalt genügend ausfüllt. Die 100kerzige gewährt in den meisten Fällen keinen Vorteil, weil ihre Flächenhelligkeit nicht grösser ist. Wir benutzen eine Lampe für 14 Volt[1]), die durch eine Akkumulatorenbatterie von 18 Volt mit Regulierwiderstand betrieben wird, so dass man die Spannung einigermassen konstant halten kann. Es ist für sehr genaue Messungen unbedingt erforderlich, dass die Batterie, an der die Lampe hängt, während der Messungen nicht anderweitig beansprucht wird.

Die Linse *Ls* ist aus Quarz, damit die Empfindlichkeit der Natriumzelle im Ultraviolett voll ausgenutzt werden kann.

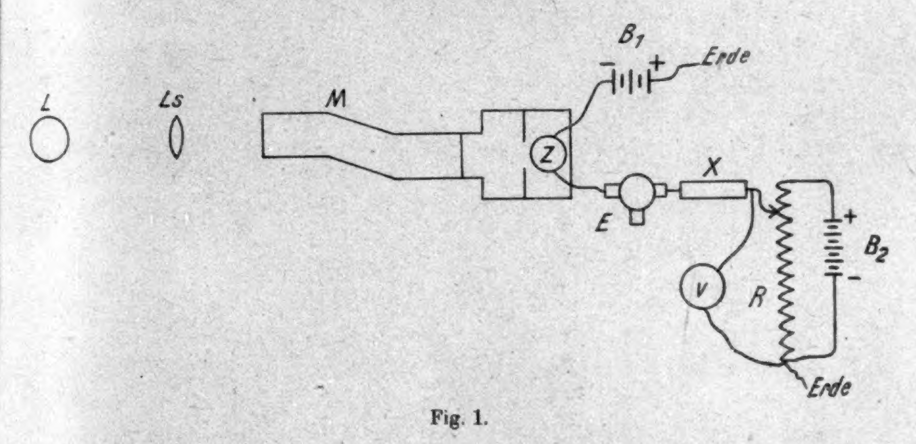


Fig. 1.

Als Monochromator verwenden wir einen Spektralapparat mit konstanter Ablenkung der Firma Zeiss mit zwei Prismen von konstanter Ablenkung von 60°, so dass der Gesamtstrahlengang annähernd geradlinig ist. Dieses Instrument ist mit auswechselbarer Glas- und Quarzfluoritoptik ausgestattet und kann auch als Spektrograph verwendet werden. Es eignet sich für solche Zwecke ganz besonders. Um den Spektralapparat jederzeit auch anderweitig verwenden zu können, muss er so aufgestellt sein, dass man ihn leicht wieder in diesselbe Stellung bringen kann. Wir haben ihn von seinem Fuss abgenommen und auf ein einfaches kistenartiges Holzgestell gesetzt, das sich zwischen zwei Leisten wie ein Schlitten verschieben lässt.

---

[1]) Diese Lampen sind für Spannungen von 4—16 Volt im Handel.

Diese sind auf ein Brett geschraubt, auf dem auch der Holzkasten für die Zelle (s. unten) befestigt ist. Der Holzkasten hat vorne eine Öffnung, in der ein Stück Metallrohr steckt. Der Monochromator wird dann mit dem Okularspaltkopf in dieses Rohr eingeschoben. Dabei stösst der Kopf an eine in dem Rohr angebrachte Blende. Er kommt so immer wieder in die gleiche Stellung und es kann kein fremdes Licht zu der Zelle gelangen.

Bei der eigentlichen photoelektrischen Anordnung kommt es darauf an, dass Kapazitätsänderungen, elektrische Einflüsse von aussen, sowie Isolationsstörungen vermieden werden. Da auch kleine Mängel

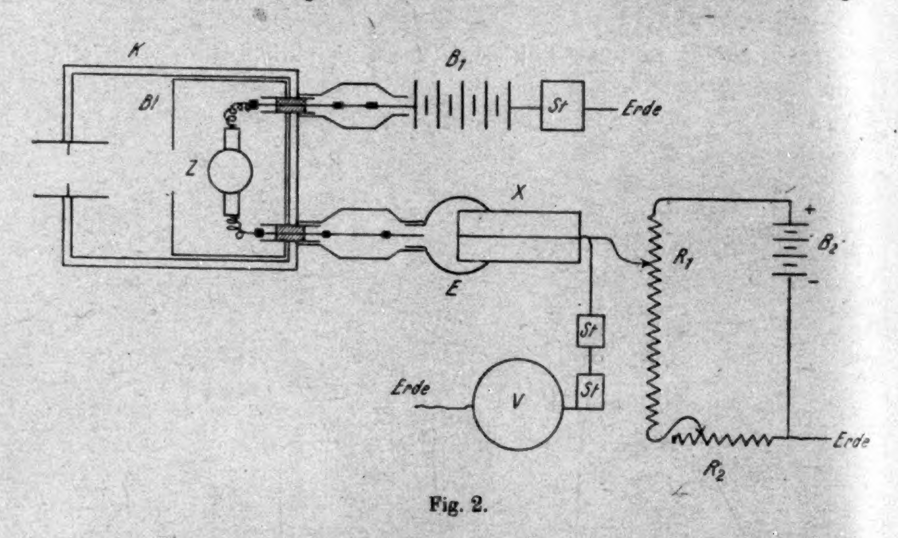


Fig. 2.

die Genauigkeit der Messungen beeinflussen können, soll dieser Teil der Apparatur eingehend beschrieben werden[1]), vgl. Fig. 2.

Die Zelle *Z* befindet sich in einem geerdeten Blechkasten *Bl*, der mit abnehmbarem Deckel versehen ist. Der Blechkasten ist in dem schon erwähnten Holzkasten *K* befestigt. Auch dieser ist mit abnehmbarem Deckel versehen, der lichtdicht schliessen muss (übergreifender Blechrand). Innen ist der Holzkasten geschwärzt. Der Blechkasten besitzt eine Öffnung, durch die das Licht auf die Zelle gelangt, sowie zwei andere, die der Verbindung mit der Batterie und dem Elektrometer den Durchtritt gestatten. In diese Öffnungen ist je ein Stück Metallrohr eingelötet und durch entsprechende Löcher in der Wand

[1]) Angaben über das praktische Arbeiten mit photoelektrischen Anordnungen finden sich ausser in der Originalliteratur bei W. Hallwachs, Handbuch der Radiologie III.

des Holzkastens gesteckt. Durch jede Röhre geht ein Stück starken Drahtes, das an seinen über das Rohr hinausragenden Enden mit je einer Klemmschraube versehen ist. Der Raum zwischen Draht und Rohr ist mit Schwefel ausgegossen.

Wir haben es mit den verschiedensten Isolierungsmitteln versucht. Nur Schwefel und Bernstein versagen nie. Dagegen verhielt sich z. B. bei Paraffin eine Probe, die noch aus der Friedenszeit stammte, völlig einwandfrei, während eine spätere Probe ganz schlecht isolierte.

Es ist darauf zu achten, dass keine pendelnden Drähte vorkommen, diese müssen also genügend stark oder gespannt sein.

Die Verbindung zwischen dem aus dem Blechkasten kommenden Draht und dem Faden des Elektrometers ist durch ein übergeschobenes weites aufklappbares Stück Blechrohr geschützt. Bei unserer Apparatur ist auch die Leitung zur Batterie so geführt und auch diese in einen Blechkasten eingebaut. Diese Vorsichtsmassregel scheint aber entbehrlich zu sein.

Die Zelle wird in dem Blechkasten so befestigt, dass sie leicht herausgenommen werden kann. Man klebt zu diesem Zweck am einfachsten einen Kork in den Blechkasten und steckt den Ansatz der Zelle, der keine Klemmschraube trägt, in ein darin passend gebohrtes Loch.

Als Elektrometer eignet sich am besten ein Einfadenelektrometer nach Wulf[1]). Wir benutzen ein solches nach Elster und Geitel mit eingebauter Zambonischer Säule[2]).

Der Xylolwiderstand[3]) besteht aus zwei Röhren, die sich nach Bedarf einzeln bzw. hinter- oder nebeneinander geschaltet verwenden lassen. Ihre Widerstände betragen $3{\cdot}7 \cdot 10^{11}$ bzw. $6{\cdot}6 \cdot 10^{11}\,\Omega$. Für die meisten Zwecke benutzen wir die Widerstände parallel geschaltet. Die Verbindung des Elektrometerfadens mit dem Xylolwiderstand ist in derselben Weise geschützt wie diejenige mit der Zelle. Bei uns befindet sich auch der Xylolwiderstand in einem Blechkasten, der aber nicht unbedingt notwendig ist.

Elektrometer und Xylolwiderstand besitzen eine Einrichtung, um die Luft mit Natrium zu trocknen. Es hat sich aber nie die Notwendigkeit ergeben, davon Gebrauch zu machen.

---

[1]) Vgl. J. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. **10**, 664 (1909); Th. Wulf, Physik. Zeitschr. **15**, 250 (1914); C. W. Lutz, Physik. Zeitschr. **9**, 100 (1908); **13**, 954 (1912).

[2]) Das Elektrometer, die Zellen und der Xylolwiderstand wurden von der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, bezogen.

[3]) Vgl. N. Campbell, Phil. Mag. **23**, 668 (1912); **22**, 301 (1911).

Die Batterie B_1 an der Zelle besteht aus den kleinsten käuflichen Akkumulatoren. Gewöhnlich wird eine solche von 100 Volt verwendet. Gelegentlich (besonders geringe Spaltweite, Enden des Empfindlichkeitsbereiches s. unten) muss man die Spannung bis 150 Volt steigern. Zwischen der Batterie und der Erde liegt ein Widerstand von einigen Tausend Ohm (Stöpselrheostat).

Die Kompensationsspannung wird ebenfalls von einer Batterie kleiner Akkumulatoren B_2 geliefert. Für die meisten Zwecke genügen 20 Volt[4]). Der Schieberwiderstand R_1 soll nicht zu kurz und sein Widerstand wenigstens so gross sein, dass die Batterie B_2 sich nicht zu schnell erschöpft. Es ist zweckmässig, zwei hintereinandergeschaltete Schieberrheostaten zu benutzen, man kann dann mittels des zweiten, wesentlich geringeren (etwa $^1/_{20}$ von R_1) Widerstandes R_2 auch bei kleiner Kompensationsspannung fein einstellen.

Wir verwenden ein Voltmeter, dessen Skala von 0—5 Volt in 0·02 Volt geteilt ist. Die relative Richtigkeit der Angaben des Instrumentes wurde genau nachgeeicht. Um den Messbereich zu erweitern bzw. stets genügend genau ablesen zu können, sind vor das Voltmeter zwei Widerstände (Stöpselrheostaten) geschaltet, deren Widerstand gleich dem des Voltmeters bzw. dreimal so gross ist. Man kann so mit einem Handgriff auf 0—10 bzw. 0—25 Volt kommen.

Um festzustellen, ob die Anordnung einwandfrei arbeitet, wurde geprüft, ob die am Voltmeter abgelesene Kompensationsspannung tatsächlich der Lichtstärke proportional ist. Zu diesem Zwecke wurden zwei Gelbscheiben von verschiedener Durchlässigkeit bei zwei verschiedenen Helligkeiten der Lampe miteinander verglichen. Die Änderung der letzteren wurde durch Änderung der an der Lampe liegenden Spannung bewirkt. Das Licht entsprach der Wellenlänge 436 $\mu\mu$.

Das Ergebnis war: Als die Lampe mit 14·2 Volt brannte, waren die Kompensationsspannungen für die beiden Scheiben bzw. 4·65 und 7·84 Volt. Nachdem die Spannung an der Lampe auf 14·5 Volt erhöht worden war, ergaben sich für die beiden Scheiben 5·12 und 8·63 Volt, während unter Voraussetzung der Proportionalität sich für die zweite Scheibe 8·62 Volt hätte ergeben müssen. Die Differenz liegt innerhalb der Ablesefehler.

Die Absorptionsgefässe kann man entweder vor den Kollimatorspalt oder hinter den Okularspalt in den Holzkasten stellen. Letzteres

---

[4]) Xylolröhren von geringerem — etwa die Hälfte des oben angeführten — Widerstand würden unserem Zweck besser entsprechen.

ist besonders dann vorzuziehen, wenn es sich um lichtempfindliche Lösungen handelt. Die Tröge werden zwar so nicht durch paralleles, sondern durch konvergentes bzw. divergentes Licht durchsetzt, aber der dadurch bedingte Fehler wird meist zu vernachlässigen sein. Anderenfalls kann er eliminiert werden. Verfügt man nicht über Tröge mit besonders homogenen Wänden, muss dafür gesorgt werden, dass der Trog immer an genau derselben Stelle von dem Lichtbündel durchsetzt wird. Die sonst entstehenden Fehler lassen sich verringern, wenn man den Trog näher an den Kondensor bzw. an die Zelle heranstellt, wo der Durchmesser des Lichtbündels grösser ist. Die meisten käuflichen Tröge haben sich als sehr inhomogen erwiesen. Die Küvetten mit Quarzplatten der Firma Zeiss entsprachen allen Anforderungen.

Das Messen.

Um mit der Anordnung zu messen, wird zunächst der Trog mit dem reinen Lösungsmittel eingestellt und dann abwechselnd der Schieber des Rheostaten verschoben und die Erdung des Elektrometers aufgehoben, bis man ungefähr die Schieberstellung ermittelt hat, bei der nach Aufhebung der Erdung der Elektrometerfaden in Ruhe bleibt.

Reicht bei paralleler Schaltung der Xylolwiderstände die zur Verfügung stehende Spannung der Batterie B_2 nicht aus, verringert man die Spaltbreite, bis das Licht genügend geschwächt ist. Ist andererseits der Photostrom zu schwach, die Kompensationsspannung zu gering, um die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, dann kann man entweder die Spalte weiter machen oder mehr Spannung an die Zelle legen.

Es käme auch die Variation der Xylolwiderstände in Betracht — Verwendung nur einer der beiden Röhren oder beider hintereinander geschaltet. Allzuviel lässt sich aber damit nicht erreichen. Man könnte ja durch Einschaltung entsprechend hoher Xylolwiderstände die Kompensationsspannung jederzeit auf die gewünschte Höhe bringen, so dass man am Voltmeter genau ablesen kann. Bei zu geringer Stromstärke wird aber die Einstellung des Elektrometers zu träge, so dass man schliesslich die Genauigkeit des Voltmeters nicht ausnützen kann. Die Grösse der Stromstärke, die sich noch gut messen lässt, hängt natürlich von der Kapazität und Empfindlichkeit des Elektrometers ab. Bei unserem kann man als untere Grenze dessen, was sich mit der Kompensationsmethode mit genügender Genauigkeit messen lässt, etwa $1 \cdot 10^{-12}$ Ampère bezeichnen.

Durch Erhöhung der an der Zelle liegenden Spannung kann man die Stromstärke bedeutend steigern. Man darf darin aber nicht zu weit gehen, da etwa eintretender Glimmstrom die Zelle schädigen würde. Im zweifelhaften Fall überzeugt man sich durch vorsichtige Steigerung der an die Zelle angelegten Spannung, welche Belastung sie verträgt.

Hat man die Bedingungen hergestellt, die dem gewünschten Zweck entsprechen, dann wird die Kompensationsspannung für das reine Lösungsmittel und dann für die Lösung genau ermittelt. Dies lässt sich bei nicht zu schwachem Strom mit grosser Genauigkeit ausführen. Meist kann man die Kompensationsspannung auf wenige Promille genau festlegen.

Der Vergleich zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel muss, je nach der gewünschten Genauigkeit, mehrmals wiederholt werden, da eben doch kleine Schwankungen in der Lichtstärke der Lampe vorkommen. Diese sind aber gewöhnlich sehr klein und bei der Aufnahme von Absorptionskurven z. B. wird man auf diese Wiederholung des Vergleichs meist verzichten können.

Bei genauen Messungen muss man natürlich die Gleichheit bzw. das Durchlässigkeitsverhältnis der verwendeten Tröge vorher ein für allemal genau nachprüfen.

Verwendungsbereich.

Die Abhängigkeit der Stärke des Photostromes von der Wellenlänge ist bedingt durch die spektrale Empfindlichkeitskurve der Zelle und die spektrale Energieverteilungskurve der Lichtquelle.

Daneben kommt noch die Durchlässigkeit der verwendeten Optik in Betracht. Tatsächlich ist die Durchlässigkeit der Glasoptik schon im Blau beträchtlich geringer als diejenige der Quarzoptik.

Die spektralen Empfindlichkeitskurven der Alkalimetallzellen wurden von Pohl und Pringsheim[1]) aufgenommen. Man kann ihren Kurven unmittelbar das Verhältnis der Empfindlichkeit der verschiedenen Alkalimetalle für jede Wellenlänge entnehmen. Es dürfte aber für den praktischen Gebrauch eine unmittelbare Orientierung über die Leistungsfähigkeit der Kombination der Nitralampe mit der Natrium- bzw. Kaliumzelle erwünscht sein.

---

[1]) Verh. d. d. physik. Ges. **15**, 173 (1913) und die oben zitierte Monographie der Verf. S. 21 f. Vgl. auch J. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. **14**, 751 (1913).

Wir haben für je eine dieser Zellen die Abhängigkeit der Stärke des Photostromes von der Wellenlänge bei konstanter Spaltweite von 0·2 mm mit der Quarzoptik des Zeissschen Monochromators ermittelt. Die Empfindlichkeit verschiedener Exemplare von Zellen der gleichen Art zeigt keine wesentlichen Unterschiede.

An der Zelle lagen etwa 145 Volt. Das Ergebnis dieser Messungen ist aus der Fig. 3 zu ersehen. Auf der Abszissenachse ist die Wellen-

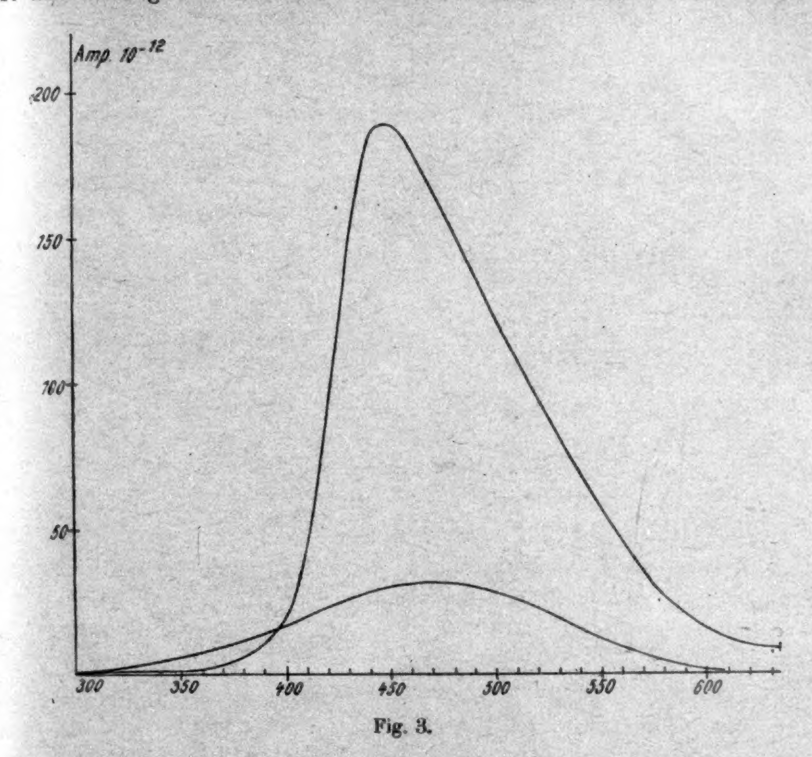


Fig. 3.

länge in $\mu\mu$, auf der Ordinatenachse die Stärke des Photostromes in 10^{-12} Ampère aufgetragen. Diese Figur gestattet zwar, für jede Wellenlänge das Verhältnis der Empfindlichkeiten der beiden Zellen abzulesen, sie gibt aber noch kein richtiges Bild der Abhängigkeit des Photostromes von der Wellenlänge, weil gleicher Spaltweite natürlich je nach der Wellenlänge sehr verschieden reines Licht entspricht. Um immer gleich reines Licht zu haben, muss man entsprechend der Abnahme der Dispersion, mit um so engerem Spalt arbeiten, je grösser die Wellenlänge ist.

Es wäre nicht zweckmässig gewesen, bei der Durchführung dieser Vergleichsmessungen die Spaltweite entsprechend zu variieren, denn die Stärke des auf die Zelle gelangenden Lichtes ist, auch bei geringer Spaltweite, dieser nicht genau proportional, weil das Bild des glühenden Fadens keine Fläche von gleichförmiger Helligkeit darstellt. Wir haben deshalb, wie schon gesagt, die Messung mit konstanter Spaltweite durchgeführt und nachträglich auf gleiche Reinheit des Lichtes reduziert, indem wir für jede Wellenlänge die Einheit der Ordinate

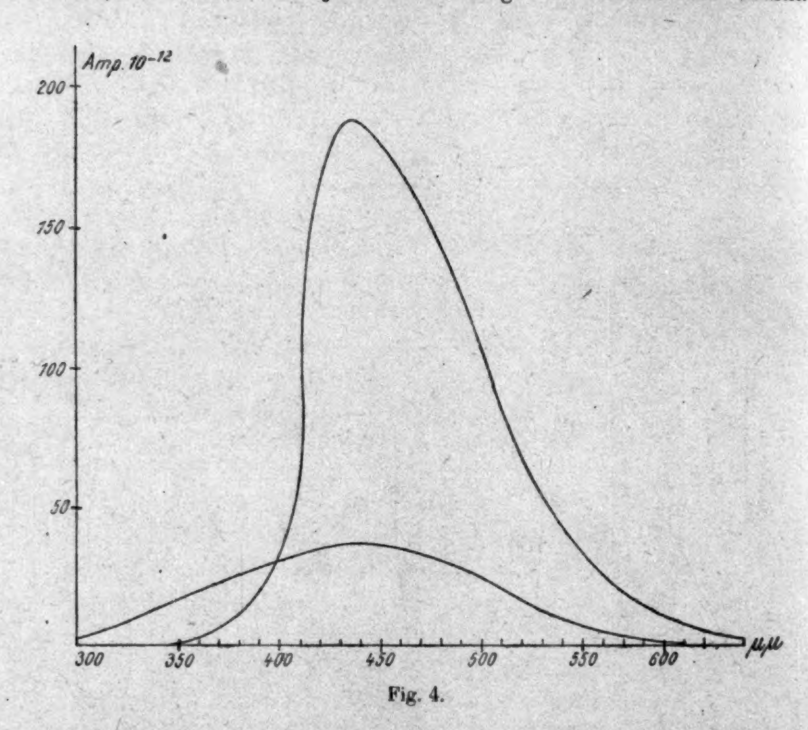


Fig. 4.

der Dispersion entsprechend änderten. Die so erhaltene Fig. 4 gibt also die Abhängigkeit des Photostromes von der Wellenlänge bei gleicher Reinheit des Lichtes. Der Ordinatenmassstab ist so gewählt, dass die Ordinaten für das Maximum der Kurve für die Kaliumzelle in beiden Figuren gleich gross sind. Mit andern Worten, das herausgeblendete Spektralgebiet war überall ebenso gross wie bei 440 $\mu\mu$ bei der Spaltweite 0·2 mm.

In Übereinstimmung mit den Messungen von Pohl und Pringsheim zeigen diese Resultate zunächst, dass oberhalb 400 $\mu\mu$ die Ka-

liumzelle bedeutend überlegen ist, unterhalb dieser Wellenlänge die Natriumzelle. Während man aber oberhalb 400 $\mu\mu$ noch recht gut auch mit der Natriumzelle arbeiten kann, kommt die Kaliumzelle unterhalb dieser Grenze sehr bald nicht mehr in Betracht. Man kommt für viele Zwecke mit der Natriumzelle allein aus. Da die Kosten der Zellen selbst aber nicht sehr hoch sind, ist es entschieden zu empfehlen, sich mit beiden zu versehen.

Die Grenzen der Anwendbarkeit für den jeweiligen Zweck kann man nun aus der Figur ablesen, wenn man berücksichtigt, dass, wie schon erwähnt, mit unserem Elektrometer Ströme unterhalb $1 \cdot 10^{-12}$ Ampère sich mit der Kompensationsmethode nicht mit genügender Genauigkeit messen lassen. Legt man diese Grenze für den Trog mit der Lösung zugrunde und fordert, dass die Stromstärke ohne Trog wenigstens das zehnfache betragen soll, kommt man auf etwa $1 \cdot 10^{-11}$ Ampère. Damit erreicht man unter den oben angedeuteten Anforderungen an die Reinheit des Lichtes mit der Natriumzelle einerseits 340 $\mu\mu$, andererseits 525 $\mu\mu$, mit der Kaliumzelle 380 bzw. 580 $\mu\mu$. Begnügt man sich mit der Messung verdünnterer Lösungen, bzw. geringerer Schichtdicken oder mit weniger reinem Licht (grössere Spaltweite), kann man die Grenzen auf etwa 300—570 bzw. 360—630 $\mu\mu$ erweitern[1]).

Um noch weiter zu kommen, bzw. um innerhalb dieser Grenzen mit reinerem Licht arbeiten zu können, könnte man die Spannung an der Zelle (s. oben S. 222) und die Empfindlichkeit des Elektrometers noch steigern, einen lichtstärkeren Mochromator verwenden und die Lampe mit Quarzfenster[2]), bzw. Uviolbirne versehen.

Die Anforderungen, die an die Reinheit des Lichtes gestellt werden müssen, sind ja sehr verschieden, je nachdem es sich um die Messung der Absorption als analytisches Hilfsmittel zur Feststellung einer Konzentration, um die Aufnahme einer Absorptionskurve oder um die

[1]) Durch Messung der Aufladezeit des Elektrometers kann man, wie schon erwähnt, noch viel schwächere Ströme genau messen und dadurch noch ein Stück weit über die hier angegebenen spektralen Grenzen hinauskommen. Bei der Aufnahme eines Absorptionsspektrums, z. B. wird man soweit als möglich sich der so viel bequemeren Kompensationsmethode bedienen und dann, wenn es sich als nötig erweist, nach Aufhebung der Verbindung zwischen dem Xylolwiderstand und dem Elektrometer die Lichtintensitäten in den äussersten Enden des Spektrums durch Ermittlung der Aufladezeit mit der Uhr messen.

[2]) Diese Massregel wurde schon verschiedentlich vorgeschlagen. Vgl. J. Lifschitz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**, 148 (1916); F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 224 (1918).

genaue Feststellung des Extinktionskoeffizienten für eine bestimmte Wellenlänge, bzw. die Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes handelt. In dem erstgenannten Falle kann man im Prinzip mit beliebig unreinem Licht arbeiten, wenn man die Beziehung zwischen Lichtstärke und Konzentration empirisch feststellt. Man kann infolgedessen noch über die oben angegebenen Grenzen hinauskommen. Eine Grenze ist dann nur dadurch gegeben, dass sich die Lichtstärke durch Erhöhung der Spaltweite nicht beliebig weit steigern lässt; wird das Bild des glühenden Fadens völlig aufgenommen, bringt weitere Verbreiterung des Spaltes keinen Gewinn mehr. Hier könnte man durch Verwendung einer Lampe mit grösserer leuchtender Fläche (vgl. S. 217) und durch Verwendung eines Monochromators von geringerer Dispersion noch ein Stück weiter kommen.

Bei der Aufnahme von Absorptionskurven hat man sich bisher meist mit recht rohen Methoden begnügt, und damit doch viel erreicht. Gegenüber der Hartley-Balyschen bedeuten die photographisch-quantitativen Methoden[1]) einen grossen Fortschritt. Die einzelnen Werte der mit ihnen ermittelten Extinktionskoeffizienten sind aber doch mit Fehlern von mehreren Prozenten behaftet. Das wird aber für die Zwecke, um die es sich hier handelt, fast immer ohne Belang sein. Dasselbe gilt für die elegante Methode von Weigert[2]). Diese arbeitet ja, ebenso wie die unsere, mit kontinuierlichem Licht, und ist an den Grenzen des Verwendungsbereiches auf ziemlich grosse Spaltweiten angewiesen.

Man kann also mittels der Zellen Absorptionsspektren mindestens mit derselben Genauigkeit, aber bis zu weit geringeren Wellenlängen herunter aufnehmen. Im günstigen Teil des Spektrums ist aber die Genauigkeit wesentlich grösser.

Für die genaue Ermittlung von Extinktionskoeffizienten und die Prüfung auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist auch eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum verwendbar, wenn man in einem Gebiet misst, in dem die Absorption nicht wesentlich mit der Wellenlänge veränderlich ist. Wie gute Resultate man dann erhalten kann, zeigen die unten angeführten Messungen an den Lösungen des

---

[1]) Vgl. H. Ewest, Diss., Berlin 1913, und die dort zitierte ältere Literatur, ferner V. Henri, Physik. Zeitschr. **14**, 515 (1913); Ribaud, Compt. rend. **157**, 1065 (1913); F. Eckert und R. Pummerer, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 599 (1914); K. Schaum, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 614 (1919); J. Lifschitz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**, 140 (1916).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1496 (1916).

gelben Tetrabenzoyläthylens. Steht dagegen eine solche horizontale Stelle der Kurve nicht zur Verfügung oder soll in einem Spektralgebiet gemessen werden, wo die Kurve steil ansteigt, liefern nur Messungen mit ganz monochromatischem Licht[1]) oder Extrapolation auf unendlich engen Spalt[2]) richtige Werte.

Als Lichtquelle für streng monochromatisches Licht kommt praktisch fast ausschliesslich die Quecksilberlampe in Betracht. Dass man auch diese recht gut mit unserer Anordnung kombinieren kann, geht aus den Ergebnissen unserer Messungen an Anthrazenlösungen hervor (s. u.).

Ein besonderer Vorteil des Messens mit unserer Anordnung ist schliesslich, dass man dabei im hellen Arbeitsraum arbeiten kann, wenn die Verbindung des Monochromators mit der Zelle genügend vor Licht geschützt ist. Wir haben uns durch Kontrollmessungen davon überzeugt, dass der Raum beliebig hell erleuchtet sein kann, ohne dass die Resultate dadurch beeinflusst werden, solange keine Lichtquelle sich direkt in der optischen Achse des Monochromators befindet[3]). Man kann infolgedessen das Messen auch bequem in der Vorlesung demonstrieren, indem man den Faden des Elektrometers projiziert.

Beispiele von Messungen.

Beispiele für die analytische Verwendung der Anordnung und für die Aufnahme von Absorptionsspektren finden sich in der folgenden Abhandlung. Um zu zeigen, welche Genauigkeit sich bei der Ermittlung eines Extinktionskoeffizienten mit der Nitralampe und der Zelle erreichen lässt, seien die Ergebnisse der Messungen an Lösungen der gelben Form des Tetrabenzoyläthylens (vgl. die folgende Abhandlung) in Toluol bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$ angeführt.

Diese Messungen wurden mit der Natriumzelle bei einer Spannung von 100 Volt ausgeführt. Es wurde die Glasoptik des Zeissschen Monochromators verwendet, die Breite der Spalte war 0·25 mm. Die Lösungen befanden sich in einem Glastrog, die Schichtdicke betrug 10 mm[4]).

[1]) Vgl. F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Physik **42**, 993 (1903).

[2]) Vgl. C. Runge, Zeitschr. f. Math. u. Physik **42**, 205 (1897).

[3]) Das gilt natürlich ohne weiteres nur für die relativ noch starken Photoströme, mit denen hier gearbeitet wird. Handelt es sich um besonders schwache Ströme, kann es recht schwierig werden, die Apparatur genügend lichtdicht einzubauen. Vgl. J. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. **12**, 759 (1911); **14**, 746 (1913).

[4]) Wir waren nicht in der Lage nachzuprüfen, ob die Schichtdicke dieses Troges tatsächlich genau dieser Angabe entsprach. Für die Beurteilung der Genauigkeit der Messungen ist das natürlich gleichgültig.

In Tabelle 1 steht in der ersten Spalte die Konzentration in Millionstel Mol pro Liter, in der zweiten der Logarithmus des Verhältnisses der Kompensationsspannung für reines Lösungsmittel und Lösung, in der dritten der molekulare Extinktionskoeffizient, in der vierten die prozentuelle Abweichung vom Mittelwert.

Die in der zweiten Spalte angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je drei Ablesungen, die kaum merklich voneinander abwichen. Eine derartige Übereinstimmung innerhalb eines so grossen Bereiches des Absorptionsverhältnisses (1 : 8) lässt sich wohl bei direkten Messungen mit dem Auge kaum erreichen. Natürlich gelangt man zu so genauen Resultaten auch hier erst nach einiger Übung, aber es ist zu betonen, dass die Versuchsbedingungen bei dieser Versuchsreihe noch durchaus nicht die günstigsten waren: Verwendung der Quarzoptik, der Kaliumzelle, grössere Spannung an der Zelle hätte gestattet,

Tabelle 1.

C	$\log \frac{J_0}{J}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Δ
5·513	0·0999	1·812	− 0·05
11·03	0·2003	1·817	+ 0·22
22·05	0·3990	1·809	− 0·22
44·10	0·7995	1·813	+ 0·00
		Mittel: 1·813	

mit wesentlich konzentrierterer Lösung, also stärkerer Absorption zu arbeiten und damit die Genauigkeit noch zu erhöhen.

Zur Messung der Lichtabsorption im Ultraviolett bedient man sich in vielen Fällen der Quecksilberlampe[1]). Die beträchtlichen Schwankungen in der Lichtstärke, welche hier auftreten, lassen sich bis zu einem gewissen Grade dadurch unschädlich machen, dass man abwechselnd durch die Lösung und das reine Lösungsmittel photometriert und Mittelwerte aus einer grösseren Zahl von Ablesungen nimmt.

N. Pihlblad erhielt so bei Messungen mit der Thermosäule als Mittel aus je 12 Ablesungen Werte, die auf 2·6 % genau waren.

Die Messung mit der Zelle ist schon wegen deren viel grösserer Empfindlichkeit[2]) entschieden vorzuziehen. Gegenüber der Messung der Aufladezeit ist die Kompensationsmethode gerade hier besonders im

---

[1]) Ch. Winther, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 390 (1913). N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 417 (1918).

[2]) Vgl. A. L. Hughes, Die Lichtelektrizität (Leipzig 1915), S. 88.

Vorteil, weil es hier darauf ankommt, möglichst rasch hintereinander durch die Lösung und das Lösungsmittel zu messen. Dies wird dadurch begünstigt, dass man hier mit relativ sehr starkem Strom arbeiten kann, so dass man beim Aufheben der Erdung augenblicklich sieht, ob schon kompensiert ist. Die grosse Stromstärke gestattet auch, mit starker Absorption zu arbeiten, was die Genauigkeit des Resultates erhöht.

Als Beispiel für diese Art der Verwendung mögen Messungen an Lösungen von Anthrazen[1]) in Alkohol dienen, die bei der Wellenlänge 366 $\mu\mu$ ausgeführt wurden. Als Lichtquelle wurde eine Quarzlampe verwendet. Unsere Lampe ist ein altes Modell und brennt recht inkonstant. Modernere Exemplare würden wahrscheinlich geringere Schwankungen der Lichtstärke und damit noch bessere Resultate liefern.

Tabelle 2.

J_0	J	$\log \frac{J_0}{J}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
80·3	9·88	0·916	1·81
84·0	9·91	0·928	1·84
75·5	9·02	0·924	1·83
77·3	8·92	0·937	1·85
			Mittel: 1·83

Als Absorptionsgefässe dienten drei Küvetten mit Quarzplatten der Firma Zeiss. Die Schichtdicken dieser Tröge sind nach Angabe der Firma: 5·059; 10·117 und 20·191 mm. Nachdem festgestellt worden war, dass die drei Küvetten mit Alkohol gefüllt, innerhalb der Versuchsfehler gleich viel Licht durchliessen, wurde zunächst das 5 mm-Gefäss mit 0·001 norm. Anthrazenlösung mit dem 10 mm-Gefäss mit Alkohol verglichen. Hierbei wurden die in Tabelle 2 wiedergegebenen Zahlen erhalten. Dort bedeuten J_0 und J die Kompensationsspannungen in Volt für die Tröge mit Alkohol und Lösung.

Wie diese Zahlen zeigen, sind trotz der grossen Schwankungen der Lichtstärke die Fehler im Extinktionskoeffizienten nicht allzu gross und der grösste Fehler der einzelnen Messung ist kleiner als der des Mittelwertes aus 12 Messungen mit der Thermosäule!

---

[1]) Es wurde das reinste käufliche Präparat, Anthrazen „Kahlbaum", ohne weitere Reinigung verwendet, da es nur darauf ankam, die Leistungsfähigkeit der Methode zu prüfen.

Nun wurde zur Prüfung auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes der 10 mm-Trog mit der auf die Hälfte und der 20 mm-Trog mit der auf ein Viertel verdünnten Lösung gefüllt und mit dem 5 mm-Trog verglichen. Wie Tabelle 3 zeigt, ist der mittlere Fehler beim Vergleich des 20 mm-Troges mit dem von 5 mm verschwindend klein, für den Vergleich des 10 mm-Troges mit dem von 5 mm beträgt er $1^1/_2$ % (vgl. Tabelle 2). Die Abweichungen sind also nicht grösser als die Versuchsfehler.

Es sei erwähnt, dass man mit der Quarzlampe und einer solchen Zelle bis zur Linie 253 $\mu\mu$ herunter messen kann. (Weiterhin reicht die Durchlässigkeit des Uviolglases der Zelle nicht mehr aus[1].) Man

Tabelle 3.

5 mm	10 mm	20 mm	$\log \frac{J_{10}}{J_5}$	$\log \frac{J_{20}}{J_5}$
10·86	10·86	10·62	0·000	− 0·007
10·26	10·62	10·26	+ 0·015	0·000
9·78	10·04	9·72	+ 0·016	− 0·003
9·48	9·72	9·72	+ 0·014	+ 0·011
		Mittel:	+ 0·014	+ 0·000

wird infolgedessen zur Entscheidung feinerer Konstitutionsfragen mit Vorteil diese Methode statt der so ungenauen photographischen nach Hartley-Baly heranziehen[2].

Die Zelle ist auch ein sehr bequemes Hilfsmittel zur Eichung eines Spektralapparates (Monochromators) im Ultraviolett. Man kann die den einzelnen Quecksilberlinien entsprechenden Trommeleinstellungen rascher und genauer ermitteln als mit dem Auge im sichtbaren.

Vereinfachungen.

Wer nicht dauernd mit einer solchen Anordnung zu arbeiten oder sie nur für ganz bestimmte Zwecke zu verwenden beabsichtigt, wird danach trachten, so weit als möglich mit den im Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln auszukommen.

[1] Über Zellen mit Quarzfenster vgl. H. Dember, Leipz. Ber. **64**, 259 (1912).

[2] Bequemer und genauer werden sich Messungen mit solchen Lichtquellen mit einer Anordnung ausführen lassen, bei der nach dem Vorgang von P. P. Koch, (Ann. d. Physik **39**, 705 [1912]), die Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle durch Verwendung zweier Zellen eliminiert werden. Wir hatten schon vor dem Kriege Vorversuche mit

Man kann dann als Spannungsquelle für die Zelle eine selbstgebaute Batterie kleiner Akkumulatorenzellen verwenden, die man aus etwa 4 mm breiten Streifen von Bleiblech und etwa 10 mm hohen Reagensgläsern mit sehr geringen Kosten herstellen kann. Je eine der Elektroden wird durch übergeschobene Stückchen von Glasrohr vor der Berührung mit der anderen geschützt. Um Kurzschlüsse durch etwa abfallende Stückchen Bleisuperoxyd zu vermeiden, lässt man die Elektroden nicht bis auf den Boden der Gläser reichen. Die Elektroden werden durch häufiges Umladen mit schwachem Strom (2—3 Milliampère) formiert. Wenn sie nicht gerade unmittelbar nach dem Laden gebraucht werden, geben sie genügend konstante Werte [1]).

Als Spannungsquelle für die Kompensation kann man die Stadtleitung benützen, wenn man vor die Rheostaten, von denen man abzweigt, entsprechende Nernstwiderstände [2]) schaltet. Der Zeiger des Voltmeters schwankt dann so wenig, dass man für die meisten Zwecke damit ausreicht. Bei den oben angeführten Messungen mit der Quecksilberlampe wurde z. B. von diesem Hilfsmittel Gebrauch gemacht, weil uns für so hohe Kompensationsspannungen nicht genug Akkumulatoren zur Verfügung standen.

Besitzt man kein geeignetes Voltmeter, kann man sich behelfen, indem man die Kompensationsspannung von einem Messdraht oder einer Kohlrauschschen Walze abzweigt und so die zu vergleichenden Spannungen direkt abliest. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens wird nur dadurch eingeschränkt, dass die käuflichen Messdrähte nur geringe Spannungen vertragen [3]).

Als Monochromator kann man, wenn nicht häufig von einer Wellenlänge zu einer anderen übergegangen werden soll, also vor allem für analytische Zwecke, jedes Spektroskop verwenden, welches man durch

---

einer einfachen Anordnung dieser Art angestellt. Über Messungen mit einer vervollkommneten Apparatur wird demnächst berichtet.

Erst nach Abschluss dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis von der Abhandlung von E. Abderhalden und F. Wildermuth, Pflügers Arch. **159**, 585 (1914), in der die Verf. über kolorimetrische Messungen mit einer Zelle berichten und die Absicht aussprechen, eine Anordnung mit zwei Zellen zu kolorimetrischen Messungen zu verwenden.

[1]) Die sehr bequemen Krüger-Batterien sind recht mühsam herzustellen, sie sind aber fertig zu haben.

[2]) Solche Widerstandslämpchen mit Normalgewinde sind in verschiedenen Abstufungen der Stromstärke von der A.E.G. zu beziehen.

[3]) H. Seemann (Diss. Königsberg 1912) verwendete einen langen Schieberrheostaten mit Platinkontakt, der vorher durchgeeicht wurde.

Einsetzen einer Spaltblende aus Pappe oder Blech an Stelle des Okulars in einen Monochromator umwandeln kann. Zum Aufnehmen von Absorptionskurven allerdings sind nur Apparate mit konstanter Ablenkung geeignet.

Wir haben bei einem Vorversuch mit den hier angedeuteten primitiven Hilfsmitteln z. B. für den Extinktionskoeffizienten des Kaliumchromates bei 436 $\mu\mu$ Werte erhalten, die sowohl untereinander als mit denen, die A. Hantzsch[1]) mit dem König-Martensschen Spektrophotometer gefunden hatte, gut übereinstimmten.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Anordnung beschrieben, die gestattet, die Lichtabsorption in Lösungen rasch und mit grosser Genauigkeit mit Hilfe photoelektrischer Alkalimetallzellen zu ermitteln.

Es wurde festgestellt, in welchem Spektralbereich man mit einer konstanten Lichtquelle (Nitralampe) und einer Natrium- bzw. Kaliumzelle derartige Messungen ausführen kann. Je nach den an die Messungen zu stellenden Anforderungen lässt sich die Methode etwa zwischen 300 und 630 $\mu\mu$ verwenden.

Es wurde gezeigt, dass sich die hier beschriebene Anordnung auch mit Vorteil zu Messungen im Ultraviolett mit der Quecksilberlampe als Lichtquelle bis 253 $\mu\mu$ verwenden lässt.

Es wurden als Beispiele der Anwendung Messungen der Extinktionskoeffizienten an Lösungen des gelben Tetrabenzoyläthylens und des Anthrazens mitgeteilt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 362 (1910).

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Juli 1920.

Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens I.

Von

Hans von Halban und Heribrant Geigel.

(Mit 3 Diagrammen und 2 Tabellen im Text.)

(Eingegangen 22. 7. 20.)

Das Tetrabenzoyläthylen $(C_6H_5CO)_2C=C(C_6H_5CO)_2$ wurde von Thiele[1]) durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tetrabenzoyläthan erhalten.

Dieser Stoff ist, wie A. Andres[2]) beobachtete, sehr lichtempfindlich. Andres bemerkt darüber: „Das weisse Tetrabenzoyläthylen wird vom Sonnenlicht leuchtend gelb bis orange. Erhitzt man das gelbgewordene Äthylen in Eisessig, so wird die anfangs gelbe Lösung farblos, und im Dunkeln fällt nur farbloses Tetrabenzoyläthylen aus. In Alkohol oder Äther ist jedoch nur die gelbe Modifikation löslich. Zieht man nun das gelb gewordene Äthylen mit Äther aus, setzt den Rückstand wieder der Sonne aus, extrahiert wieder, so erhält man eine gesättigte gelbe Lösung, die beim Stehen Kriställchen vom Schmelzpunkt 184°, also weisses Tetrabenzoyläthylen abscheidet. Beim Abdampfen des Äthers erhält man Schmieren.

Offenbar herrscht zwischen diesen beiden Modifikationen ein Gleichgewicht, das aber sehr zugunsten der weissen Modifikation verschoben ist.“

Danach schien also eine umkehrbare Lichtreaktion vorzuliegen:

$$\underset{\text{farblos}}{A} \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{gelb}}{B}$$

und da die Zahl der bisher quantitativ aufgeklärten Vorgänge dieser

---

1) A. Andres, Diss., Strassburg 1911.

2) Diss., Strassburg 1911.

Art noch sehr gering ist, nahmen wir die Untersuchung der Reaktion in Angriff. Es wurden zunächst die Angaben von Andres nachgeprüft. (Im folgenden wird der Kürze halber das farblose Tetrabenzoyläthylen mit *A*, der durch Belichten daraus entstehende gelbe Stoff mit *B* bezeichnet.)

Wir konnten feststellen, dass sich *A* beim Belichten sowohl des festen Stoffes als von Lösungen gelb färbt und dass die Lösung in Eisessig sich beim Erwärmen rasch, bei Zimmertemperatur im Verlauf von einigen Stunden entfärbt. Die Angabe dagegen, dass in Alkohol oder Äther „nur die gelbe Modifikation löslich" sei und die farblosen Kristalle, die sich aus diesen Lösungen ausscheiden, durch Rückumwandlung entstanden seien, beruht auf einem Irrtum. Die Löslichkeit von *A* in diesen Lösungsmitteln ist durchaus nicht zu vernachlässigen, und darauf ist die Abscheidung der von Andres beobachteten farblosen Kristalle zurückzuführen.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs war eine analytische Methode notwendig. Es lag am nächsten, die Änderung der Farbe selbst dazu zu verwenden, um so mehr, als keine Andeutung eines chemischen Unterschieds zwischen *A* und *B* vorlag und mit dem Material sehr sparsam umgegangen werden musste.

Um auf optischem Wege den Gehalt einer Lösung an *B* feststellen zu können, musste man einmal eine Lösung von bekanntem Gehalt in Händen gehabt haben. Es wurde deshalb vor allem versucht, *B* zu isolieren. Hierfür schienen zwei Wege möglich. Man konnte versuchen, durch Belichten von festem *A* dieses allmählich mehr oder weniger vollständig umzuwandeln oder aber durch Belichten von Lösungen von *A* unter möglichst günstigen Versuchsbedingungen solche zu erhalten, aus denen sich *B* abscheiden liess.

Es wurde deshalb fein pulverisiertes *A* in einem Reibschälchen bei Tag dem Sonnenlicht, bei Nacht dem Licht einer Quarzlampe ausgesetzt und täglich mehrmals verrieben, um immer wieder neue Schichten an die Oberfläche zu bringen. Denn es war anzunehmen, dass das gelbe *B* das wirksame Licht stark absorbieren, und so das Fortschreiten der Umwandlung verzögern würde.

Da uns kein Spektrophotometer zur Verfügung stand — die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Anordnung konnte erst für die letzten hier beschriebenen Versuche in Gebrauch genommen werden — wurde der Fortschritt der Umwandlung mittels eines groben kolorimetrischen Verfahrens (Vergleich mit K_2CrO_4-Lösungen verschiedener Konzentration) an aufgelösten Proben des Stoffes verfolgt. So

liess sich feststellen, dass auch nach wochenlangem Belichten die Färbung immer noch zunahm. Schon daraus ging hervor, dass noch keine vollständige Umwandlung eingetreten war. Wie gering der Gehalt an *B* des so lange belichteten Pulvers aber noch war, zeigte sich, als Lösungen davon, die so verdünnt waren, dass kaum eine Färbung zu erkennen war, dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Diese Lösungen färbten sich tief gelb und ein Vergleich ergab, dass der Gehalt an *B* durch das Belichten der Lösung auf ein vielfaches gestiegen war. Versuche, aus dem belichteten Pulver durch Extrahieren und Eindunsten des Extraktes, *B* in festem Zustande zu gewinnen, blieben erfolglos. Da Kontrollversuche gezeigt hatten, dass in der für diese Versuche notwendigen Zeit eine wesentliche Entfärbung der Lösungen nicht eintrat, konnte das Ausbleiben der Abscheidung von *B*, wie schon angedeutet, nicht durch eine Rückumwandlung in *A* verursacht sein.

Um den Stoff unter möglichst günstigen Bedingungen zu belichten, wurde eine Probe in dünner Schicht zwischen zwei Glasplatten gepresst und diese dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Pulver hatte sich nach einigen Stunden intensiv gelb gefärbt, war aber klebrig geworden und hatte einen an Phenol erinnernden Geruch angenommen. Es hatte offenbar Zersetzung stattgefunden, wozu wohl auch die Erwärmung beigetragen hatte, die die Platten bei der Bestrahlung erfuhren. Die, wie oben beschrieben, in dem Schälchen belichtete Substanz hatte sich dabei nicht zersetzt, aber nachdem sie mehrere Monate lang im Dunkeln aufbewahrt worden war, roch sie ebenfalls nach Phenol und war deutlich heller geworden.

Da inzwischen festgestellt worden war, dass die Entfärbung in verschiedenen Lösungsmitteln mit sehr verschiedener Geschwindigkeit und in allen anderen untersuchten Lösungsmitteln viel langsamer stattfindet als in Eisessig, schien es aussichtsreich, durch möglichst intensive Belichtung von Lösungen in derartigen Lösungsmitteln den stationären Zustand genügend weit zugunsten von *B* zu verschieben, um dieses fest abscheiden zu können. Während, wie erwähnt, eine Lösung in Eisessig sich im Dunkeln bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden völlig entfärbt, ist an Lösungen in Aceton, Benzol, Toluol auch nach Wochen keine Veränderung zu sehen.

Aber auch diese Versuche, die aus naheliegenden Gründen in relativ konzentrierten Lösungen angestellt worden waren, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis: Die sich ausscheidende feste Substanz bestand im wesentlichen aus *A*.

Dieses Resultat war unverständlich, wenn man die so geringe Geschwindigkeit der Entfärbung im Dunkeln in Betracht zog, und es drängte sich die Frage auf, ob hier tatsächlich eine umkehrbare Reaktion vorliege.

Es wurden deshalb Versuche mit sehr verdünnten Lösungen angesetzt (0·00025 norm.), bei denen etwaige nichtumkehrbare Vorgänge schneller nachzuweisen sein mussten. Eine solche Lösung in Aceton wurde, in ein Rohr eingeschmolzen, mehrere Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Sie hatte sich intensiv gelb gefärbt. Eine Probe davon wurde mit Eisessig verdünnt und gekocht, wobei sie sich entfärbte. Dann wurde diese entfärbte Lösung gleichzeitig mit einer Lösung von A von gleicher Konzentration in demselben Lösungsmittelgemisch wieder belichtet. Dabei färbte sich diese Kontrollösung rasch gelb, während die andere nahezu farblos blieb. Es hatte sich also beim Entfärben der acetonischen Lösung von B ein farbloser Stoff gebildet, der sich im Licht nicht gelb färbte! Der Mechanismus der Reaktion war also anscheinend nicht durch das Schema:

$$A \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} B,$$

sondern

$$A \xrightarrow{\text{Licht}} B \xrightarrow{\text{Dunkel}} C$$

wiederzugeben. Der Widerspruch zwischen der geringen Entfärbungsgeschwindigkeit im Dunkeln und der Unmöglichkeit, durch langes Belichten von Lösungen B zu erhalten, blieb aber bestehen. Denn hierfür ist es offenbar gleichgültig, ob das langsame Verschwinden von B zu A zurück oder zu einem dritten Stoff C führt.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, wurde eine 0·00025 norm. Lösung von A in Äther in einem mit Rückflusskühler versehenen Spiralrohr („Ringelschwanzkolben" nach Weigert)[1] so an eine Kohlenbogenlampe gebracht, dass die Spirale den Bogen eng umgab. Man erreicht so intensivste Belichtung während die Temperatur niedrig gehalten wird. In den Kühler wurde trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, damit nicht etwa an trockenen heissen Stellen Oxydation eintrete. Die Lösung färbte sich nach dem Entzünden des Bogens rasch intensiv gelb, hatte sich aber nach wenigen Minuten weiteren Belichtens völlig entfärbt und blieb auch farblos, als sie nach dem Abkühlen dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Ein Kontrollversuch zeigte, dass die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 899 (1914).

Entfärbung einer durch Belichten gelb gewordenen ätherischen Lösung von A beim Kochen im Dunkeln nur sehr langsam erfolgt.

Damit schien bewiesen, dass das Licht auch die Entfärbung beeinflusst. Um dieses Resultat sicherzustellen, wurde ein Versuch mit einem möglichst indifferenten Lösungsmittel angestellt. Es wurden zwei mit Rückflusskühler versehene Reagenzgläser mit einer 0·00025 norm. Lösung von A in Petroläther so nahe an die Bogenlampe gebracht, dass die Lösung ins Sieden geriet und, nachdem Gelbfärbung eingetreten war, ein Rohr an der Lampe belassen, die Lösung in dem anderen im Dunkeln weiter gekocht. Nach einiger Zeit hatte sich die belichtete Lösung entfärbt, die andere zeigte keine merkliche Veränderung.

Es lagert sich also über die im Dunkeln erfolgende langsame Entfärbung von B im Licht eine viel schnellere Lichtreaktion. Ob diese zu demselben Produkt führt, muss erst festgestellt werden, soll aber vorläufig angenommen werden. Für diese Annahme spricht die Tatsache, dass sowohl die im Licht als auch die im Dunkeln entfärbten Lösungen schwache, aber deutliche bläuliche Fluoreszenz zeigen. Die Lösungen von B fluoreszieren bei starker Beleuchtung grün.

Die Aussicht, B zu isolieren, war durch die Feststellung, dass auch das Verschwinden dieses Stoffes durch Licht begünstigt wird, viel geringer geworden. Keinesfalls war dies durch möglichst energische Bestrahlung ohne weiteres zu erreichen. Es musste versucht werden, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die Lichtreaktion $B \rightarrow C$ relativ langsam verläuft. Man konnte an die Möglichkeit denken, dass sich ein Spektralgebiet finden könnte, das dieser Bedingung genügt, doch ist das präparative Arbeiten mit spektral zerlegtem Licht genügender Intensität mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden.

Es gelang schliesslich, auf anderem Wege zum Ziele zu kommen. Eine zufällige Beobachtung schien anzudeuten, dass die Entfärbung im Licht durch Sauerstoff verzögert wird. Um dies zu prüfen, wurden zwei kleine Gaswaschflaschen mit benzolischer Lösung von A gefüllt vor eine Uviollampe gestellt. Durch die Lösung in der einen Flasche wurde Wasserstoff geleitet, der vorher durch alkalische Pyrogallollösung, dann durch konzentrierte H_2SO_4 und durch Benzol gegangen war. Die Lösung in der zweiten Flasche wurde durch Sauerstoff gerührt, der ebenfalls durch H_2SO_4 und Benzol gegangen war. Nach mehrstündigem Einleiten der Gase wurde die Lampe entzündet und die Lösungen unter dauerndem Durchleiten belichtet.

Beide Lösungen färbten sich, so weit das mit der erwähnten einfachen Vergleichsmethode festzustellen war[1]), gleich rasch gelb.

Nach etwa 12 Stunden begann die durch H_2 gerührte Lösung sich zu entfärben. Erst nachdem sich diese Lösung vollständig entfärbt hatte (weitere 12 Stunden), begann die Entfärbung auch bei der durch O_2 gerührten Lösung, verlief aber auch weiterhin viel langsamer als bei der anderen.

Dieser Versuch schien zu beweisen, dass Sauerstoff ohne wesentlichen Einfluss auf die Lichtreaktion $A \rightarrow B$ ist, dagegen die Lichtreaktion $B \rightarrow C$ stark verzögert. Da es immerhin nicht ausgeschlossen war, dass der Wasserstoff oder eine in ihm enthaltene Verunreinigung die Entfärbung beschleunigt, wurde die verzögernde Wirkung des O_2 noch durch einen anderen Versuch sichergestellt. Es wurden zwei Röhren mit benzolischer Lösung von A gefüllt, die eine evakuiert und nach wiederholtem Auskochen unter vermindertem Druck zugeschmolzen, die andere nur mit einem Kork verschlossen. Dann wurden beide Röhren an einem Rad befestigt, das vor der Uviollampe rotierte. Wieder färbten sich beide Lösungen gleich rasch gelb, die Lösung in dem evakuierten Rohr begann aber bald, sich zu entfärben, während die andere gefärbt blieb. Es wird also tatsächlich die Entfärbung im Licht durch O_2 verzögert.

Um festzustellen, ob die sauerstofffreie Lösung schon Entfärbung zeigt, während noch unverändertes A darin enthalten ist, wurde das evakuierte Rohr geöffnet, bevor die Lösung völlig entfärbt war, der Inhalt mit Luft geschüttelt, das Rohr wieder geschlossen und die Belichtung fortgesetzt. Die Lösung färbte sich nun wieder gelb, aber viel langsamer als zu Beginn des Versuches, und hatte nach weiteren 24 Stunden anscheinend einen stationären Zustand erreicht. Die stationäre Färbung entsprach aber einem viel geringeren Gehalt an B als dem vor Beginn der Entfärbung erreichten. Die von Anfang an lufthaltige Lösung hatte während dieser Zeit noch keine wesentliche Entfärbung gezeigt.

Die Entfärbung wird also in der sauerstofffreien Lösung unter den gegebenen Versuchsbedingungen schon sichtbar, während noch beträchtliche Mengen von A vorhanden sind. Die Geschwindigkeit der Lichtreaktion $B \rightarrow C$ ist also in sauerstofffreier Lösung von gleicher Grössenordnung wie die der Reaktion $A \rightarrow B$; in sauerstoffhaltiger Lösung

---

[1]) Der Vergleich wurde stets bei abgeblendeter Lampe vorgenommen. Anderenfalls ist man groben Täuschungen ausgesetzt.

dagegen verläuft $B \rightarrow C$ auch im Licht langsamer als $A \rightarrow B$. Für die Darstellung von B waren also die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass bei möglichst günstigen Belichtungsverhältnissen das System mit Sauerstoff gesättigt blieb.

Schliesslich bewährte sich das folgende Verfahren am besten. Ein Erlenmeyerkolben wird innen mit einem Brei aus A und Ligroin bedeckt, verkorkt, mit dem Kork nach unten in die Sonne gestellt, häufig geschüttelt, damit der Brei an den Wänden nicht trocken wird und öfter gedreht, um allmählich alle Stellen zu belichten. Schon nach einigen Stunden haben sich innerhalb der zitronengelben Masse orangefarbige Kriställchen gebildet, die allmählich an Zahl und Grösse zunehmen. Man erreicht aber nie, dass alles sich in diese Kristalle umwandelt, bei zu langer Belichtung tritt Verschmierung ein. Bei Belichtung des festen Stoffes verläuft ja, wie schon erwähnt, die Reaktion überhaupt nicht so sauber wie in verdünnten Lösungen.

Die orangefarbigen Kristalle werden durch Auslesen von dem noch nicht umgewandelten Ausgangsmaterial getrennt, in Aceton gelöst und mit Ligroin versetzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittelgemisches kristallisiert B aus, manchmal noch vermengt mit wenig zitronengelben Kristallen, von denen es wieder durch Auslesen zu trennen ist. Das so in Kristallen erhaltene Präparat erwies sich im Gegensatz zu dem trocken belichteten Pulver (s. oben) als vollkommen haltbar.

Beim Belichten von Lösungen, in denen sich noch Kristalle von A befinden, wie bei der hier beschriebenen Darstellungsmethode, färben sich diese Kristalle stets zitronengelb. Allmählich entstehen dann daneben einzelne Kristalle von B. Übergangsfarben zwischen zitronengelb und orange sind nie zu beobachten. Die zitronengelbe Färbung der Kristalle wird nicht etwa dadurch vorgetäuscht, dass sie sich in der gelben Lösung befinden, denn sie behalten ihre Farbe auch nach dem Herausnehmen bei. Ob etwa A und B eine hellgelbe Verbindung miteinander bilden oder ob es sich nur um „Anfärbung"[1]) handelt, wird erst durch genaue Löslichkeitsbestimmungen festzustellen sein.

Da der Stoff B nun isoliert war, konnte geprüft werden, ob der Reaktionsverlauf den oben ausgesprochenen Annahmen entspricht. Zunächst wurde festgestellt, dass eine durch Erwärmen entfärbte Lösung dieses Stoffes in Eisessig sich tatsächlich bei noch so starker Belichtung nicht wieder gelb färbt. Lässt man den Eisessig verdunsten,

---

[1]) J. W. Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 600 (1893).

bleibt ein aus farblosen Nädelchen bestehender Rückstand, der sich auch beim Belichten in festem Zustand nicht färbt (*C*).

Es ist ferner die Frage, ob die Reaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$ nur in Umlagerungen bestehen, oder ob dabei eine Aufspaltung oder Polymerisation stattfindet. Herr Dr. H. Lieb in Graz hat das Molekulargewicht von *B* in siedendem Aceton nach der mikroebullioskopischen Methode von Pregl bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Verwendet: 1·2 g Aceton

$s_1 = 11{\cdot}37$ mg	$\Delta = 0{\cdot}038^\circ$	$M = 416$
$s_2 = 20{\cdot}74$ mg	$\Delta = 0{\cdot}062^\circ$	$M = 466.$

Danach scheint $A \rightarrow B$ eine Umlagerung zu sein. (Für *A* hat Andres in siedendem Aceton das der einfachen Formel entsprechende Molekulargewicht 444 gefunden.)

Das Molekulargewicht von *C* konnte noch nicht ermittelt werden, da uns noch keine genügende Menge zur Verfügung stand. Da *B* sich bei dem Versuch, seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, unter Gasentwicklung zersetzte, war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass auch bei der Reaktion $B \rightarrow C$ in Lösung ein gasförmiges Produkt entsteht. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurde ein Kristall von *B* in ein Schälchen gebracht, auf einer Mikrowage gewogen, mit Eisessig versetzt, nach eingetretener Entfärbung der Eisessig abgedunstet und der Rückstand gewogen. Durch einen Kontrollversuch wurde festgestellt, dass sich das Gewicht des Schälchens nicht wesentlich änderte, wenn dieselbe Menge Eisessig hineingebracht und abgedunstet wurde.

Es ergab sich:

Schälchen allein . . .	2·259650 g
+ Kristall	2·530845 g
Kristall	0·001195 g
Nach dem Verdunsten .	2·530810 g
Verlust	0·000035 g

Der Abspaltung einer CO_2-Gruppe — was wohl allein in Frage kommen könnte — aus einem Molekül hätte ein Verlust von 0·000117 g entsprochen. Man darf daraus wohl schliessen, dass keine Abspaltung eines gasförmigen Stoffes stattfindet.

Für die optische Verfolgung der Reaktionen war die Kenntnis der Absorptionsspektren der beteiligten Stoffe erwünscht. Es wurden zunächst die Absorptionsspektren der alkoholischen Lösungen von *A*, *B* und *C* mittelst des Zeissschen Spektrographen nach der Methode von

Hartley-Baly aufgenommen. Die Lösung von C wurde durch Auflösen von B in Eisessig, Abdampfen des Eisessigs und Auflösen der farblosen Kriställchen, die sich ausgeschieden hatten, in Alkohol erhalten. Als Lichtquelle dienten kondensierte Funken zwischen Elektroden aus Hartleyscher Legierung.

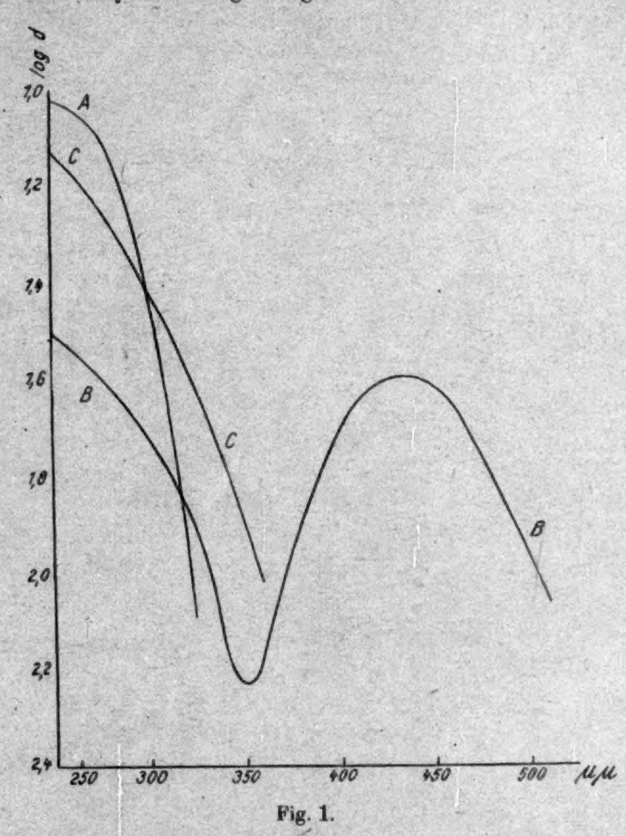


Fig. 1.

Die in Fig. 1 wiedergegebenen Kurven[1]) zeigen, dass weder A noch C im sichtbaren Gebiet merklich absorbieren. B dagegen weist ein Maximum der Absorption im Blau auf.

Es wurde nun das Absorptionsspektrum von B mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Anordnung[2]) aufgenommen.

[1]) Als Ordinate sind hier die Logarithmen der Schichtdicken bezogen auf 0·017 norm. Lösungen aufgetragen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1920).

Hierzu wurde eine toluolische Lösung verwendet, die $4{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter enthielt (unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes 444). Als Absorptionsgefäss diente ein Trog von 10 mm Schichtdicke. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 2 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Fig. 1 lässt die schon von verschiedenen Autoren betonte Ungenauigkeit der Hartley-Balyschen Methode erkennen. Das schwache, aber deutliche (Dieses Stück der Kurve wurde nochmals mit frischer

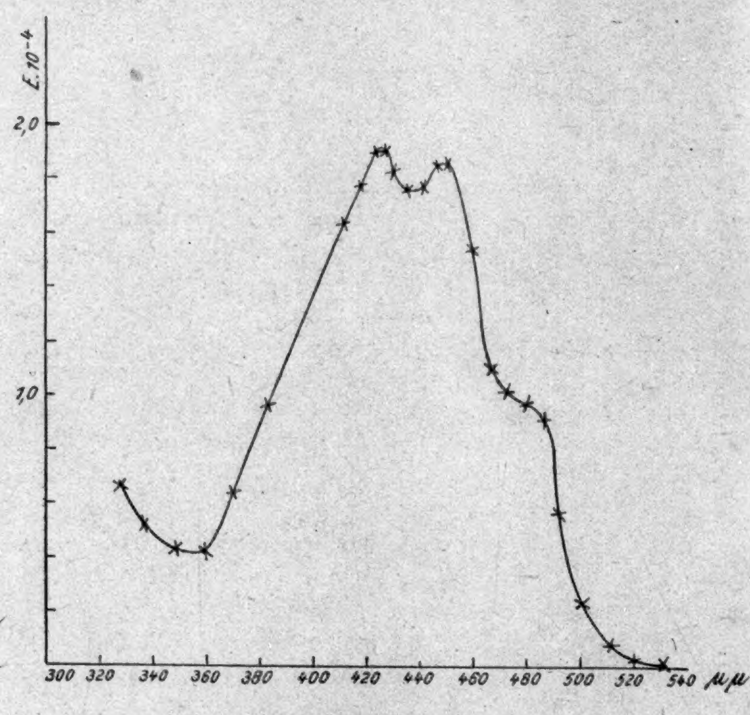


Fig. 2.

Lösung kontrolliert) Minimum der Absorption in der Gegend von 436 $\mu\mu$ und der Absatz bei 480 $\mu\mu$ sind aus den photographischen Aufnahmen nicht zu entnehmen. Das kann nicht überraschen, da diese Einbuchtungen nur etwa 5% des absoluten Wertes der Ordinate, also nur einen Bruchteil der Fehlergrenze der Hartley-Balyschen Methode betragen. Die Durchlässigkeit bei 350 $\mu\mu$ erscheint bei der photographischen Methode relativ zu gross.

Für die Verfolgung der Reaktionen schien die dem Minimum ent-

sprechende Wellenlänge 436 $\mu\mu$ auch wegen der Reproduzierbarkeit am geeignetsten. Es wurde der molare Extinktionskoeffizient für diese Wellenlänge genau ermittelt. Die dabei erhaltenen Zahlen sind in der vorhergehenden Abhandlung[1]) mitgeteilt. Als Mittelwert für den molekularen Extinktionskoeffizienten ε ergab sich $1{\cdot}813 \cdot 10^4$. Die Absorption gehorcht streng dem Beerschen Gesetz.

Nun konnte auch festgestellt werden, welchen Gehalt an *B* das wochenlang belichtete Pulver (s. oben S. 235) erreicht hatte. Es zeigte sich, dass dieses Präparat nur 4 % *B* enthielt. Ob der Rest ausschliesslich aus *A* bestand, oder ob auch die Reaktion $B \rightarrow C$ beim Belichten von festem *B* mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, muss erst festgestellt werden.

Die scheinbare Umkehrbarkeit der Gelbfärbung der Lösungen von *A* in Eisessig lässt schon darauf schliessen, dass bei solchen Versuchen nur ein Bruchteil des vorhandenen *A* sich in *B* umgewandelt hat. Ein Versuch zeigte, dass beim Belichten einer in einem Reagenzglase befindlichen Lösung von *A* in Eisessig unter besonders günstigen Bedingungen — Mittagssonne bei kühlem Wetter — nach zwei Stunden 15 % des Stoffes in Form von *B* vorhanden waren. Bei kurzer Belichtung ist der umgewandelte Bruchteil also so gering, dass man die Färbung und Entfärbung oft wiederholen und so den Eindruck der Umkehrbarkeit erhalten kann. Die grosse Färbekraft des Stoffes *B* — er absorbiert im Blau fast sechzigmal so stark wie Kaliumchromat — täuscht grosse Lichtempfindlichkeit der Lösungen von *A* vor, während der tatsächliche Umsatz verhältnismässig gering ist.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche war es erwünscht, die Reaktion verfolgen zu können, während sie sich im zugeschmolzenen Rohr abspielt. Als Absorptionsgefässe sollten also nicht Tröge mit ebenen Wänden, sondern gewöhnliche Röhren verwendet werden. Es war zu erwarten, dass bei solchen die Beziehung zwischen der Konzentration des absorbierenden Stoffes in der Lösung und der Lichtabsorption nicht genau dem Beerschen Gesetze entsprechen würde. Es wurde deshalb die Beziehung zwischen der am Voltmeter abgelesenen Kompensationsspannung und der Konzentration des Stoffes *B* für eine toluolische Lösung empirisch festgestellt. Auf die Wiedergabe der dabei erhaltenen Zahlen kann verzichtet werden. Es ergab sich, dass tatsächlich die Lichtabsorption mit abnehmender Konzentration rascher abnimmt als dem Beerschen Gesetz entspricht. Die erhaltenen Werte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 228 (1920).

wurden in eine Kurve eingetragen, aus der dann die Konzentration abgelesen werden konnte.

Bei diesen Versuchen wurde das Rohr in den Holzkasten vor die Zelle gestellt. Eine federnde Klammer sorgte dafür, dass das Rohr immer wieder dieselbe Stelle einnahm und vor dem Rohr befand sich noch eine kleine Sammellinse. Es hatte sich gezeigt, dass man auf diese Weise gut reproduzierbare Werte erhält. Stellt man dagegen das Rohr vor den Kollimatorspalt, machen sich die kleinen Fehler solcher gewöhnlichen Glasröhren störend geltend. Die verwendeten Röhren hatten einen äusseren Durchmesser von 18 mm.

Streng genommen hätte die Beziehung zwischen Kompensationsspannung und Konzentration für jedes Lösungsmittel besonders bestimmt werden müssen. Es wurde aber davon vorläufig abgesehen und tatsächlich scheint dadurch kein merklicher Fehler zu entstehen.

Zunächst wurde die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion $B \rightarrow C$ in Eisessig bei 25° ermittelt. Der verwendete Eisessig war ein Handelspräparat, das noch zweimal destilliert wurde, der absolute Wert der erhaltenen Konstanten kann also nicht als endgültig betrachtet werden. Es wurden zwei Röhren in den Thermostaten gesetzt. Die Resultate sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Unter t ist die Zeit in Minuten, unter c die Konzentration an B in Millionstel Mol pro Liter, unter k die Geschwindigkeitskonstante, berechnet für eine Reaktion erster Ordnung mit Briggschen Logarithmen, angeführt.

Tabelle 1.

t	c	k
0	26·30	—
82	12·82	0·0038
142	7·68	0·0037
202	4·63	0·0037
0	19·92	—
82	9·21	0·0041
142	5·62	0·0038
202	3·37	0·0038
		Mittel: 0·0038

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Reaktion $B \rightarrow C$ dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorcht. Dasselbe Resultat ergab ein orientierender Versuch[1]) in Toluol bei 60°, bei dem für die Kon-

[1]) Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion $B \rightarrow C$ soll eingehend untersucht werden.

stante der Wert 0·000030 erhalten wurde. Bei 25° verläuft die Reaktion in Toluol unmessbar langsam.

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, dass man mit dieser optischen Methode unter Verwendung sehr geringer Stoffmengen kinetische Konstanten recht gut bestimmen kann. In jeder Röhre befand sich etwa 0·1 mg *B*!

Aus der Ordnung der Reaktion kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass *C* entweder dasselbe Molekulargewicht hat wie *B* oder ein kleineres.

Wie schon erwähnt, verläuft die Entfärbung in allen neutralen Lösungsmitteln viel langsamer als in Eisessig. Um wie grosse Unterschiede es sich dabei handelt, geht aus den oben angeführten Werten der Geschwindigkeitskonstanten in Eisessig bei 25° und in Toluol bei 60° hervor, wonach die Geschwindigkeit in Eisessig jedenfalls einige tausendmal so gross ist wie in Toluol bei derselben Temperatur. Die Geschwindigkeit in den verschiedenen neutralen Lösungsmitteln weist zwar auch deutliche, aber viel kleinere Unterschiede auf. Dagegen zeigten Handversuche, dass in Propionsäure und Buttersäure die Geschwindigkeit der Entfärbung ebenfalls sehr gross ist.

Diese Sonderstellung der Karbonsäuren widersprach so sehr den bisherigen Erfahrungen über den Einfluss der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit, dass sich die Vermutung aufdrängte, es liege hier ein Fall von Wasserstoffionenkatalyse vor.

Tatsächlich zeigte sich, dass ein Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von *B* in Aceton die Entfärbung, die sonst in diesem Lösungsmittel äusserst langsam erfolgt, sehr stark beschleunigt — durch einen Kontrollversuch haben wir uns davon überzeugt, dass dies nicht auf dem Wasserzusatz beruht — und auch die an sich schon grosse Geschwindigkeit der Entfärbung in Eisessig wird durch Zusatz von Salzsäure sehr stark erhöht, so dass die Reaktion fast augenblicklich erfolgt. Natürlich wird zu prüfen sein, ob bei der Reaktion mit und ohne Salzsäure dasselbe Produkt entsteht und ob der Chlorwasserstoff nicht etwa selbst mit dem Stoff *B* reagiert.

Eine auffallende Ähnlichkeit besteht zwischen den hier beobachteten Erscheinungen und dem Verhalten der beiden Formen des Dibenzoyläthylens. Wie Paal und Schulze[1]) fanden, wird das gelbe Dibenzoyläthylen im Licht in eine farblose Form verwandelt, aus der sich im Dunkeln bei Gegenwart von Chlorwasserstoff wieder die gelbe

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 168 (1902).

Form zurückbildet. Es ist beabsichtigt, auch diese Reaktionen in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

Auch der Verlauf der Entfärbung im Licht wurde mittels der optischen Methode verfolgt. Es wurden acht Röhren mit einer Lösung von B in Toluol gefüllt. Zwei davon wurden ohne weitere Behandlung zugeschmolzen. Durch zwei andere wurde vor dem Zuschmelzen längere Zeit Sauerstoff geleitet, zwei weitere wurden, wie oben beschrieben, unter vermindertem Druck ausgekocht und dann zugeschmolzen. Aus den zwei letzten Röhren wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt. Dieser wurde aus $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_2$ und K_2CrO_4 dargestellt[1]), mit Bichromat-Schwefelsäure gewaschen und in einem Gasometer gesammelt. Das Gas wurde dann durch eine Waschflasche geleitet, in der sich eine Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ und Kupferspähne befanden, dann durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter H_2SO_4 und schliesslich durch ein Verbrennungsrohr mit 70 cm glühender Kupferdrahtnetzspirale[2]). Dann folgte wieder eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 und eine mit Toluol und schliesslich das Versuchsrohr. An dieses war ein T-Rohr angesetzt, durch dessen eines Ende, mit Gummischlauch gedichtet, das Einleitungsrohr geführt wurde, während das andere durch einen mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllten „Blasenzähler" gegen die Luft abgeschlossen war. Vor dem Abschmelzen wurde das Einleitungsrohr hochgezogen und auch während des Abschmelzens der Stickstoffstrom nicht unterbrochen.

Um aus dieser Apparatur die Luft zu vertreiben und um die Kupferspiralen zu reduzieren, wurde zunächst Bombenwasserstoff durchgeleitet, der vorher Waschflaschen mit Lösungen von $KMnO_4$, $AgNO_3$ und H_2SO_4 passiert hatte. Der Wasserstoffstrom wurde dann durch blosses Umstellen von Hähnen durch den Stickstoffstrom abgelöst.

Nach der Füllung einer Röhre hatten sich nur 2 cm der Kupferspirale oberflächlich geschwärzt, der Rest war blank geblieben.

Von je zwei gleich behandelten Röhren wurde eine vor Licht geschützt und eine ohne Schutz an einem Rad befestigt, das vor der Uviollampe rotierte. Ausserdem rotierte noch eine mit Thermometer versehene Röhre mit. Die Temperatur schwankte während des Versuches nur wenig und betrug im Mittel 30°. In entsprechenden Zeitintervallen wurden die einzelnen Röhren abgenommen und die Konzentration an B optisch ermittelt.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie [I], 1, 171.

[2]) Vgl. L. Moser, Zeitschr. f. anorg. Chemie 110, 132 (1920).

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 3 wiedergegeben, wo auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse die Konzentration in millionstel Mol pro Liter aufgetragen ist.

Wie zu erwarten, hatte sich bei allen vor Licht geschützten Röhren die Konzentration nicht nachweisbar geändert. Die Entfärbung erfolgt also im Dunkeln bei dieser Temperatur auch in den sauerstofffreien Lösungen sehr langsam. Das würde natürlich noch nicht beweisen, dass der Sauerstoff keinen Einfluss auf die Dunkelreaktion hat. Es wurden deshalb diese Röhren nachträglich zusammen in ein Ge-

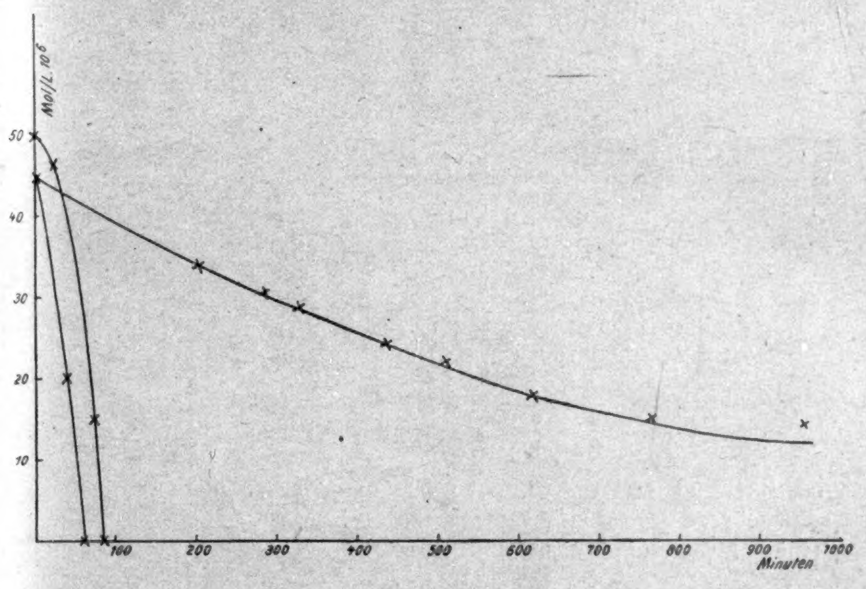


Fig. 3.

fäss mit heissem Wasser gebracht und die Entfärbung verfolgt. Es zeigte sich, dass hier die Entfärbung in allen gleich rasch erfolgte. Die Dunkelreaktion $B \rightarrow C$ verläuft also in den sauerstoffhaltigen und den sauerstofffreien Lösungen mit der gleichen Geschwindigkeit.

Im Licht hatte bei allen Röhren Entfärbung stattgefunden und zwar bei den von Sauerstoff befreiten Lösungen viel rascher als bei den anderen. Dagegen war die Geschwindigkeit in der mit Sauerstoff gefüllten Röhre etwa dieselbe wie in der mit Luft gefüllten. Auch zwischen den beiden sauerstofffreien Lösungen besteht kein wesentlicher Unterschied.

Die Entfärbung der sauerstoffhaltigen Lösungen erfolgt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen[1]), wie die in der Tabelle 2 zusammen gestellten Zahlen zeigen, nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Ein Vergleich dieses mit dem bei 60° im Dunkeln erhaltenen Wert (s. oben S. 245) zeigt, dass selbst bei dieser relativ schwachen Belichtung — bei der Rotation des Rades kam jedes Rohr nur vorübergehend der Lampe nahe — die Lichtreaktion sehr viel schneller verläuft als die Dunkelreaktion. Schon in den sauerstoffhaltigen Lösungen ist die Geschwindigkeit der Lichtreaktion einige hundertmal grösser als die der Dunkelreaktion bei derselben Temperatur. In den sauerstofffreien Lösungen ist sie noch etwa dreissigmal grösser. Ob auch in diesen

Tabelle 2.

t	c	k
0	45,0	—
204	34,0	0,00060
288	30,5	0,00059
330	29,0	0,00058
438	24,5	0,00060
510	22,4	0,00060
618	18,0	0,00064
765	15,0	0,00062
954	14,5	0,00056
	Mittel:	0,00060

die Reaktion erster Ordnung ist, muss durch Versuche bei noch schwächerer Bestrahlung geprüft werden. Unter den hier eingehaltenen Bedingungen verlief die Entfärbung in den sauerstofffreien Lösungen so rasch, dass nur wenige Messungen vorgenommen werden konnten. Die Kurve der evakuierten Lösung scheint auf das Vorhandensein einer Induktionsperiode hinzudeuten. (Die höhere Anfangskonzentration ist auf das Auskochen im Vakuum zurückzuführen.)

Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration muss genauer untersucht werden. Anscheinend ist die Geschwindigkeit der Entfärbung nicht einfach umgekehrt proportional der Sauerstoffkonzentration, da sich zwischen Sättigung mit Luft und mit Sauerstoff kein Unterschied ergab[2]).

---

[1]) Vgl. z. B. F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts. Stuttgart 1911.

[2]) Analog verhält sich nach D. L. Chapman und F. H. Gee (Journ. Chem. Soc. **99**, 1726 [1911]) die Reaktion zwischen Chlor und Kohlenoxyd.

Bei den bisher beobachteten Fällen von Verzögerung photochemischer Reaktionen durch Sauerstoff[1]) handelt es sich um Oxydationen bzw. Reaktionen mit Halogen. Weigert[1]) hat gezeigt, dass auch photochemische Oxydation durch Sauerstoff durch diesen selbst verzögert werden kann: Die Geschwindigkeit der Oxydation von Chinin in wässeriger Lösung nimmt mit abnehmender Sauerstoffkonzentration zu. Natürlich müsste dabei schliesslich ein Optimum erreicht werden, aber die Sauerstoffkonzentration des durch die Lösung geleiteten Gases wurde bis auf 0·6% herabgesetzt, ohne dass die Geschwindigkeit wieder abgenommen hätte.

Bei der von uns untersuchten Reaktion dürfte es sich aber wohl gewiss nicht um eine Oxydation handeln. Dass die Dunkelreaktion $B \rightarrow C$ keine solche ist, geht mit Sicherheit aus der Tatsache hervor, dass der Sauerstoffgehalt der Lösung auf ihre Geschwindigkeit ohne Einfluss ist. Wenn nun auch nach den Ergebnissen der Weigertschen Versuche aus der Tatsache allein, dass Herabsetzung der Sauerstoffkonzentration die Geschwindigkeit der Lichtreaktion erhöht, noch nicht geschlossen werden darf, dass diese nicht in einer Oxydation durch Sauerstoff besteht, ist zu berücksichtigen, dass es sich bei unseren Versuchen um Sauerstoffkonzentrationen von viel kleinerer Grössenordnung handelt als bei den Versuchen über die Oxydation des Chinins. Der durch die Lösungen geleitete Stickstoff enthielt jedenfalls nur Mengen von Sauerstoff, die analytisch nicht mehr nachweisbar sind[2]). Handelt es sich aber wirklich nicht um Oxydation, sondern um Umlagerung oder Zerfall des Moleküls einer organischen Verbindung, gewinnt die Tatsache der Verzögerung durch Sauerstoff besonderes Interesse, weil eine solche, wie schon gesagt, bei derartigen Reaktionen noch nie beobachtet wurde und deshalb für die Auffassung[3]) dieser Erscheinung von Bedeutung wäre.

Ein abschliessendes Urteil über diese und verschiedene andere Fragen wird erst möglich sein, wenn grössere Mengen von B und C zur Verfügung stehen. Da schon die Herstellung von A recht teuer und zeitraubend ist und man B nur bei starkem Sonnenlicht langsam und in schlechter Ausbeute gewinnt, mussten wir uns vorläufig auf Versuche beschränken, die sich mit sehr kleinen Stoffmengen ausführen lassen.

---

[1]) Vgl. F. Weigert, Nernst-Festschr. 464 und die dort angeführte ältere Literatur.
[2]) Vgl. L. Moser, Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 125 (1920).
[3]) Vgl. auch W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 335 (1918).

Zusammenfassung.

Die Gelbfärbung des farblosen Tetrabenzoyläthylens im Licht ist kein umkehrbarer Vorgang. Bei der Entfärbung im Dunkeln entsteht ein neuer farbloser Stoff, der sich im Licht nicht wieder gelb färbt. Über diese auch im Dunkeln stattfindende Entfärbung lagert sich im Licht eine relativ rasche Lichtreaktion, bei der wahrscheinlich dasselbe Produkt entsteht. Die Vorgänge werden also durch das Schema

$$\underset{\text{farblos}}{A} \xrightarrow{\text{Licht}} \underset{\text{gelb}}{B} \xrightarrow{\text{Licht u. Dunkel}} \underset{\text{farblos}}{C}$$

wiedergegeben.

Es gelang, den Stoff B zu isolieren. Er hat dasselbe Molekulargewicht wie A. Die Absorptionsspektren der Stoffe A, B und C wurden photographisch, das Absorptionsspektrum von B ausserdem mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Anordnung (Photoelektrische Zelle) aufgenommen. Der Verlauf der Entfärbung im Licht und im Dunkeln wurde mittels derselben Anordnung verfolgt. Die Dunkelreaktion ist erster Ordnung. Ihre Geschwindigkeit hängt stark vom Lösungsmittel ab und wird durch Säuren erhöht. Sauerstoff verzögert die Entfärbung im Licht stark, ist aber ohne Einfluss auf die Entfärbung im Dunkeln. Auch die Geschwindigkeit der Bildung von B im Licht scheint durch Sauerstoff nicht beeinflusst zu werden. Die Lichtreaktion $B \rightarrow C$ ist unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ebenfalls erster Ordnung. Ihre Geschwindigkeit ist selbst bei schwacher Bestrahlung viel grösser als die der Dunkelreaktion.

Die Kosten der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen wurden zum Teil durch Mittel gedeckt, welche uns von der Jagor-Stiftung und der Peter Landesmann-Stiftung zur Verfügung gestellt wurden. Wir sprechen für diese Unterstützung den beiden Stiftungen auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Juli 1920.

Bücherschau.

C. Remigius Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 17. Auflage, in Gemeinschaft mit H. Fresenius und E. Hintz gänzlich neu bearbeitet von Th. Wilhelm Fresenius unter Mitwirkung von H. Weber, L. Grünhut, R. Fresenius und L. Fresenius. Mit 56 Abbildungen und einer farbigen Tafel. XVIII und 866 Seiten. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. Preis geh. M. 33.60, in Leinw. M. 38.60.

Zu den klassischen Werken der deutschen chemischen Literatur gehört die Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von C. Remigius Fresenius, und es ist freudig zu begrüssen, dass es seinem Sohne Th. Wilhelm Fresenius möglich war, zum 100. Geburtstage des Altmeisters der analytischen Chemie sein Buch in neuer Auflage erscheinen zu lassen.

Der grosse Wert des Werkes ist wohl in erster Linie darin zu suchen, dass in ihm die Forschungs- und Unterrichtsarbeit von drei Generationen der um die Entwicklung der analytischen Chemie so hochverdienten Familie Fresenius niedergelegt ist. Es gibt wohl, trotz der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit der Fragen, die bei analytischen Arbeiten entstehen können, keine praktische, die hier nicht ausführlich und sachgemäss Beantwortung fände, und so wird das vorliegende Buch zum eisernen Bestande jedes analytischen Laboratoriums gehören müssen.

Dagegen möchten wir die Eignung des Werkes als Lehrbuch nur mit Einschränkung gelten lassen. Zwar hat sich der Herausgeber die Aufgabe gestellt, das „ganze Buch von Grund auf neu zu bearbeiten, um den gegen früher gänzlich veränderten theoretischen Anschauungen Rechnung zu tragen". Andererseits wieder ist „mit grösster Sorgfalt darauf geachtet worden, den von der theoretischen Anschauung unabhängigen Charakter des Buches in seiner erzieherischen und methodischen Eigenart unangetastet zu lassen".

Die Schwierigkeiten, die sich aus der Vereinigung dieser beiden Absichten ergeben, sind vielfach deutlich erkennbar. Zwar werden die Lehren der physikalischen Chemie, soweit sie Beziehungen zur analytischen Chemie haben, häufig erwähnt und auch durch Beispiele erläutert. Man vermisst aber die organischen Zusammenhänge, und es ist im wesentlichen bei einem „Rechnung tragen" geblieben. Infolgedessen wirken die theoretischen Erörterungen mehr dogmatisch als überzeugend, und wir können dem Verfasser nicht beipflichten, wenn er (S. 3) zu dem Abschnitt: „die allgemeinen chemischen Grundbegriffe und ihre Vorstellungsformen" meint, dass er von der Voraussetzung chemischer Vorkenntnisse abgesehen habe, „damit diese Anleitung alles zum Verständnis der folgenden Abschnitte erforderliche selbst enthält".

Schwerlich wird der Anfänger — um nur wenige Beispiele anzuführen — klare Vorstellungen gewinnen können, wenn der osmotische Druck nur kurz angeführt wird als „die Kraft, mit der der gelöste Stoff weiteres Lösungsmittel anzieht", oder wenn zu den Ionenladungen bemerkt wird: „die der Ladung einer Wertigkeit entsprechende Elektrizitätsmenge nennt man ein Elektron". Auch die Erklärung der chemischen Affinität dürfte zu Irrtümern Veranlassung geben, und die Mitteilungen über Komplexsalze und Doppelsalze entsprechen keineswegs den Anschauungen Alfred Werners, auf dessen Buch hingewiesen wird.

Wenn demnach mehrfach Bedenken gegen die theoretischen Entwicklungen erhoben werden können, so wollen wir doch die Vorzüge, die das Buch nicht nur als Nachschlagewerk, sondern auch für das Studium wertvoll machen, voll anerkennen. Hier sind in erster Linie die Abschnitte über die analytische Praxis zu nennen, ferner das Kapitel „Verhalten der Stoffe zu Reagenzien“ und schliesslich die Analysengänge selbst.

Vielleicht wäre es angezeigt gewesen, den grossen Umfang des Buches (866 Seiten) dadurch zu verringern, dass verschiedene Abschnitte, die bei dem üblichen Laboratoriumsunterricht kaum berücksichtigt werden können (z. B. die Reaktionen vieler organischer Säuren, der Alkaloide usw.), abgetrennt und besonders herausgegeben worden wären.

Konr. Schaefer.

Die Bedeutung der Kolloide für die Technik von Prof. Dr. Kurt Arndt. Dritte Auflage. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1920. Preis geh. M. 3.—.

Das kleine Heft enthält in kurzer leichtverständlicher Darstellung eine Menge Beispiele für die vielseitige Bedeutung des Kolloidzustandes für technische Verfahren sehr verschiedener Art. Die neue Auflage ist modernisiert und erweitert worden. *C. D.*

Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie von A. Werner. Die Wissenschaft, Bd. 8. Vierte Auflage. Herausgegeben von P. Kadrer. 432 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn 1920. Preis geb. M. 18.— und Teuerungszuschlag.

Die Wernersche Theorie hat verhältnismässig lange gebraucht, um sich durchzusetzen. Selbst heute ist ihr Einfluss noch im Wachsen. Immer wieder zeigt es sich, dass sie vorläufig die einzige Form ist, in der sich die chemischen Erfahrungen auf dem Gebiete der heteropolaren Verbindungen zum Ausdruck bringen lassen. Neue Anregungen gehen von ihr aus: man denke an die Anschauungen von Kossel über Molekülbildung, von Pfeiffer über die valenzchemische Deutung des Kristallbaus und von Hantzsch über die Absorptionsspektren der Elektrolyte.

So ist nicht daran zu zweifeln, dass die Wernersche Theorie auch in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie künftig eine viel grössere Rolle spielen wird als bisher. Während sie heute meist noch als ein gesondertes Kapitel behandelt wird, wird sie mit der Zeit die ganze Darstellung durchdringen müssen. Werden so die Wernerschen Anschauungen in dem Gesamtgebäude der Chemie aufgehen und dabei mancherlei Umbildung und Entwicklung erfahren, soll doch das Werk Alfred Werners in seiner ursprünglichen Gestalt zugänglich bleiben als eines der klassischen Dokumente der Naturwissenschaft.

Es ist deshalb zu begreifen, dass der Herausgeber von einer Bearbeitung des Buches abgesehen und sich darauf beschränkt hat, die seit der letzten Auflage erschienene Literatur zu berücksichtigen. Auf einige Lücken in diesen Literaturhinweisen darf hier vielleicht aufmerksam gemacht werden. Seite 70 muss die Theorie von Kossel Erwähnung finden, Seite 76 und Seite 327 müsste auf die Anschauungen von Debye und Scherrer bzw. Bragg über die Kristallstruktur des Diamants und Graphits und Seite 324 auf die Arbeiten von W. Biltz hingewiesen werden.

Das Buch war durch einige Zeit vergriffen, es ist sehr zu begrüssen, dass diese empfindliche Lücke nun wieder ausgefüllt ist. *Halban.*

Zur Thermodynamik der Normalelemente. VII.

Die Temperaturformel des Westonschen Normalelements und die Löslichkeitskurve des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$.

Von

Ernst Cohen und J. J. Wolters.

(Eingegangen am 15. 7. 1920.)

Einleitung.

1. Die internationale Konferenz über elektrische Einheiten und Normalien beschloss 1908 als Temperaturformel für das Westonsche Normalelement mit Bodenkörper, dessen negativer Pol aus einem 12·5 gewichtsprozentigen Kadmiumamalgam besteht, die aus den Messungen von F. A. Wolff (Bureau of Standards in Washington) abgeleitete:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}0000406\,(t-20) - 0{\cdot}00000095\,(t-20)^2 + 0{\cdot}00000001\,(t-20)^3$$

zu wählen. Dieselbe soll zwischen 0° und 40° C. gültig sein[1]).

In seiner diesbezüglichen Veröffentlichung[2]) weist Wolff darauf hin, dass sich aus dieser Formel ein Maximum der E. K. bei + 3° C. ergibt, was in Übereinstimmung sei mit dem Minimum der Löslichkeit des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ bei + 1° C., das sich aus den Löslichkeitsbestimmungen von Mylius und Funk[3]) ableiten lässt. Während wir auf die oben angeführte Temperaturformel in anderem Zusammenhang später zurückzukommen gedenken, sei hier die Frage erörtert, ob eine derartige Übereinstimmung tatsächlich existiert, d. h. ob die genannten Löslichkeitsbestimmungen genau genug sind, um den Schluss,

---

1) Report of the International Conference on electrical Units and Standards 1908. London 1908.

2) Bulletin of the Bureau of Standards 5, 309 (1908).

3) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 824 (1897).

dass bei zirka + 1° C. ein Minimum der Löslichkeit vorliegt, zu rechtfertigen. Sollte dies nicht der Fall sein, so würde die erwähnte Übereinstimmung hinfällig werden. Zweifel nach dieser Richtung erscheint berechtigt auf Grund der Mitteilung von Mylius und Funk, dass die Temperaturmessungen meistens innerhalb eines halben Grades richtig sind und die Genauigkeit der Analyse auf ± 0·1% des Gehaltes der Lösung an Kadmiumsulfat geschätzt wurde. Neue, mit der grössten Sorgfalt ausgeführte Löslichkeitsbestimmungen in der Nähe von Null Grad schienen uns somit erwünscht.

Die Löslichkeitsbestimmungen.

2. Die Technik derselben gestaltete sich folgenderweise: Reines Kadmiumsulfat (Kahlbaum-Berlin) wurde aus Wasser umkristallisiert. In dem so erhaltenen Präparat, das auf Kongorot neutral reagierte, liessen sich in 100 g Verunreinigungen nicht nachweisen.

Das Schütteln des feingepulverten Materials mit sorgfältigst aus einem Zinnkühler destilliertem Wasser wurde in kleinen Schüttelflaschen (Inhalt etwa 20 ccm) ausgeführt. Dieselben befanden sich in dem bereits früher[1]) beschriebenen Schüttelapparat. Bei allen Temperaturen benutzten wir als Thermostaten einen Glasbehälter von etwa 10 l Inhalt, der mit Alkohol gefüllt war. Der Behälter stand in einem grossen Holzkasten. Der Raum zwischen dem Glaszylinder und dem Kasten war mit einer 15 cm starken Schicht von trockenem Sägemehl angefüllt. Der Glasbehälter wurde mit einem Holzdeckel verschlossen, der den Schüttelapparat sowie das Thermometer durchlässt.

Durch Einwerfen kleiner Stücke festen Kohlendioxyds gelingt es leicht, die Badtemperatur während des Schüttelns innerhalb eines hundertstel Grades konstant zu halten: die schüttelnden Lösungen ändern infolgedessen ihre Temperatur nicht.

Das benutzte Thermometer war speziell für diese Untersuchung angefertigt worden; es umfasste den Messbereich — 28° bis + 8° C. Die Teilung der Skala in $^1/_{10}$ Grad war derartig, dass $^1/_{100}$ Grad sich bequem schätzen liess. Das Instrument war von der Physik. Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg-Berlin kontrolliert worden.

Bei den verschiedenen Temperaturen wurden je zwei bis vier Bestimmungen der Löslichkeit ausgeführt: die Schüttelzeit war $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden. Vorversuche hatten nämlich ergeben, dass sich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 42 (1918).

selbst bei — 15° C. das Lösungsgleichgewicht innerhalb 1½ Stunden erreichen lässt.

3. Da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Sulfats im studierten Temperaturintervall ein ungemein geringer ist, war auf die Analyse der gesättigten Lösungen spezielle Sorgfalt zu verwenden. Dieselbe wurde folgenderweise ausgeführt: Nach dem Schütteln sammelt man eine gewisse Menge der Lösung in einer Vakuumpipette der von Cohen, Inouyi und Euwen[1]) beschriebenen Form. Dem Verdampfen des Lösungsmittels wird dadurch vorgebeugt.

Ist die Temperatur der Lösung in der Pipette wieder auf die des Arbeitsraumes gestiegen, so öffnet man die Hähne derselben und lässt eine beliebige Menge in einen Platintiegel ausfliessen, der sich in einem Wägefläschchen befindet. Dieses wird sofort verschlossen. Der Tiegel, das Wägeglas samt Deckel waren zuvor gewogen. Wir bemerken hierbei, dass sowohl der Tiegel wie das Wägeglas während der Bestimmungen niemals mit der Hand berührt, sondern stets mittels geeigneter Pinzetten manipuliert wurden.

Hat man das Gewicht der gesättigten Lösung ermittelt, so setzt man den Tiegel in einen geräumigeren und bringt diesen zunächst auf ein Wasserbad. Verspritzen der Lösung beim Abdampfen wurde vermieden, indem man den die Lösung enthaltenden Tiegel, der teilweise mit einem Deckel bedeckt war, auf eine Schicht Asbestpappe in den grösseren Tiegel setzte. Alsbald bedeckt sich die Lösung mit einer Salzhaut, die das weitere Verdampfen in unliebsamer Weise verhindert. Um diesem Übelstande abzuhelfen, brachten wir in den inneren Tiegel einen kleinen, gewogenen Platinspatel, den wir uns durch Abflachen (an beiden Seiten) eines starken Platindrahtes hergestellt hatten. Man greift den oberen, flachen Teil des Spatels in die Pinzette und rührt dann und wann die Lösung um, um die Salzhaut zu zerstören. In dieser Weise vorgehend, gelingt es, 5—7 g der gesättigten Lösung innerhalb 24 Stunden einzutrocknen. Nunmehr wird die Asbestpappe entfernt, beide Tiegel werden auf einen Eulerschen Ringbrenner[2]) gebracht und während 15 Minuten äusserst vorsichtig erhitzt (bei aufgelegtem Deckel), um die grösste Menge des noch vorhandenen Wassers zu entfernen. Sodann ersetzt man den Platindeckel durch einen anderen, der in der Mitte eine Öffnung hat.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 288 (1910). Der dort in Fig. 14 mit *DFE* angedeutete Teil wurde hier ersetzt durch ein eingeschnürtes Glasröhrchen, das am unteren Ende einen Baumwollebausch enthielt.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 146 (1900).

Durch diese bringt man ein dünnes, nach unten gebogenes Porzellanrohr, wie es bei den bekannten Roseschen Tiegeln zur Verwendung kommt. Durch dieses Rohr leitet man einen scharf getrockneten Luftstrom auf das $CdSO_4$, der ein wenig SO_3 enthält. Die Untersuchungen von Perdue und Hulett[1]) haben nämlich ergeben, dass $CdSO_4$ bei Rotglühhitze eine Spur SO_3 verliert: in der beschriebenen Art und Weise lässt sich ein solcher Verlust völlig vermeiden.

Wir leiteten zu dem erwähnten Zwecke die von einer Körtingschen Pumpe gelieferte Pressluft durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Gaswaschflaschen, sowie durch eine solche, die rauchende Schwefelsäure enthielt. Die so mitgeführte Menge SO_3 genügt vollständig, um einer Zersetzung des $CdSO_4$ vorzubeugen, selbst wenn das Salz auf dem Ringbrenner während mehrerer Stunden auf Rotglühhitze gehalten wird. Wir setzten das Erhitzen bis zu konstantem Gewicht fort.

Sodann bringt man den inneren Tiegel, nachdem derselbe im Exsikkator erkaltet ist, in das Wägeglas zurück und wägt das Ganze.

Die benutzte Wage (Bunge-Hamburg) mit Fernrohrablesung gestattete bis auf $^1/_{10}$ mg zu wägen. Die benutzten Messinggewichte waren nach dem von Th. W. Richards[2]) beschriebenen Verfahren kontrolliert worden. Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert.

Unsere Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.
Löslichkeit des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$.

Temperatur C.°	Schüttelzeit in Stunden	Gewicht der Lösung in g	Gewicht $CdSO_4$ in g	Gewicht $CdSO_4$ in 100 g gesättigter Lösung	Mittel
— 3·00	1½	7·0411	3·0309	43·046	**43·047**
	2½	5·4349	2·3396	43·048	
— 6·00	1½	5·6688	2·4391	43·027	**43·020**
	2½	6·9653	2·9960	43·013	
— 9·00	1½	7·1218	3·0630	43·009	**43·008**
	2½	6·6765	2·8714	43·008	
— 12·00	1½	5·9216	2·5481	43·030	**43·029**
	2½	6·1229	2·6345	43·027	

[1]) Journ. Phys. Chem. **15**, 155 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 605 (1900).

4. Zu der Tabelle sei noch folgendes bemerkt: Für die Reduktion des Gewichtes der gesättigten Lösungen auf Vakuum wurde die Dichte einer bei — 3° C. gesättigten Lösung bei 15° C. (Temperatur der Wägung) auf pyknometrischem Wege ermittelt. Dieselbe ergab sich zu 1·61. Für die Dichte des $CdSO_4$ brachten wir 4·69 in Rechnung, das ist der Wert, den Perdue und Hulett bei ihren Atomgewichtsbestimmungen des Kadmiums dafür fanden.

5. Aus der Tabelle ergibt sich, dass die Löslichkeit des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bei zirka — 9° C. ein Minimum aufweist, und nicht, wie Wolff (vgl. oben § 1) aus den Versuchen von Mylius und Funk ableitete, bei etwa + 1° C. Die hier gefundenen Tatsachen entziehen somit der Wolffschen Temperaturformel die Stütze, die derselbe dafür in den Mylius-Funkschen Löslichkeitsbestimmungen zu finden glaubte.

Nun hat von Steinwehr[1]) in einer Arbeit, auf die wir alsbald zurückkommen werden, aus den von ihm selbst[2]) und den von Ph. Kohnstamm und Ernst Cohen[3]) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen des Kadmiumsulfats zwischen 0° und 25° nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Formel berechnet:

$$m = 15{\cdot}331 - 5{\cdot}23_5 \times 10^{-3}\, t - 2{\cdot}11_3 \times 10^{-4}\, t^2,$$

in der m die Anzahl Mole Wasser darstellt, die in der bei t^0 gesättigten Lösung neben 1 Mol $CdSO_4$ vorhanden sind. Berechnet man mittels derselben die Temperatur des Minimums der Löslichkeit

$$\left(\frac{dm}{dt} = 0\right),$$

so findet man:

$$t = -12{\cdot}4^0.$$

Angesichts der Tatsache, dass die Löslichkeitskurve sehr flach verläuft, ist die Übereinstimmung mit dem oben von uns direkt bestimmten Wert (— 9°) eine sehr befriedigende.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, dass die nunmehr verlassene Temperaturformel des Westonelements, die von Jaeger und Wachsmuth gegeben wurde:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}000038\,(t - 20) - 0{\cdot}00000065\,(t - 20)^2,$$

für das Minimum der Löslichkeit den Wert

$$t = -9^0\ \mathrm{C.}$$

liefert, welcher Wert mit dem von uns gefundenen fast identisch ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).
[2]) Ann. d. Physik (4) 9, 1046 (1902).
[3]) Wied. Ann. 65, 344 (1898).

Zusammenfassung.

1. Aus eigens dazu mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen am $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\ H_2O$ ergab sich, dass dieses Salz bei zirka — 9° C. ein Minimum der Löslichkeit aufweist.

2. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der von Jaeger und Wachsmuth gegebenen Temperaturformel des internationalen Weston-Normalelements, weicht dagegen bedeutend ab von der von F. A. Wolff dafür ermittelten, die von der International Conference on electrical Units and Standards (1908) bevorzugt wird.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Oktober 1917.

Zur Thermodynamik der Normalelemente. VIII.

Von

Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 20.)

Einleitung.

In unserer VI. Mitteilung[1]) wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine Neubearbeitung der Thermodynamik der Normalelemente sich als notwendig herausgestellt hat. Die den früheren Untersuchungen zugrunde gelegten kalorischen Zahlen fussten der Hauptsache nach auf den betreffenden Messungen von Julius Thomsen und auf denen Holsboers[2]), soweit es sich um das Westonsche Element handelte. Nun haben die von Cohen, Moesveld und Kruisheer[3]) vor kurzem ausgeführten Messungen über die spez. Wärmen von Kadmiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration, sowie die über die spez. Wärme des festen $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ ergeben, dass sich bei den Holsboerschen Bestimmungen beträchtliche Fehler eingeschlichen hatten. Andererseits machte die grössere Genauigkeit, mit der sich heute kalorimetrische Messungen ausführen lassen, es möglich, die älteren Zahlenwerte Thomsens zu kontrollieren und eventuell zu verbessern. Wir geben demnach in den folgenden Seiten die so erhaltenen Ergebnisse.

Vorausgeschickt sei einiges über die benutzten Stoffe, und zur Vermeidung unliebsamer Unterbrechungen eine Beschreibung der bei den kalorischen und elektrischen Messungen verwendeten Apparate.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 287 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920); Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **28**, 1085 (1920).

A. Die benutzten Materialien.

a) $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$.

1. Das verwendete Salz war ein reines Kahlbaumsches Präparat (zur Arsenbestimmung), das in den meisten Versuchen ohne weiteres zur Verwendung kam, da frühere Untersuchungen mit diesem Material ergeben hatten, dass es allen Anforderungen genügte, die beim Gebrauch in Westonelementen an dasselbe zu stellen sind.

Da es für die weiter unten zu besprechenden Bestimmungen der Lösungswärme des Hydrats unbedingt notwendig war, ein Salz mit ${}^8/_3 H_2O$ zu benutzen, analysierten wir unser Präparat, und zwar nach dem Verfahren, das W. Euler[1]) für Zinksulfat anwendete. Dass dies statthaft ist, beweisen folgende Versuche: 16·1606 g des Hydrats lieferten nach dem Erhitzen auf dem Ringbrenner bis zur Gewichtskonstanz 13·1513 g $CdSO_4$, woraus sich das Verhältnis $CdSO_4 : H_2O$ auf 1 : 2·65 berechnet. Eine zweite Bestimmung, mit 15·4645 g ausgeführt, lieferte das Verhältnis 1 : 2·65[2]). Da das Salz also um ein geringes zu wenig an Wasser enthielt, wurde es im Mörser mit einigen Tropfen Wasser zerrieben und mit trocknem Äther gewaschen, sodann auf einem Buchnerschen Trichter abgesaugt und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Nach dieser Vorbehandlung fanden wir in zwei Bestimmungen für das Verhältnis $CdSO_4 : H_2O$ das Verhältnis 1 : 2·66, wie es die Formel verlangt.

b) $CdSO_4$-Anhydrid.

2. Das Anhydrid wurde aus dem Hydrat durch Erhitzen auf dem Ringbrenner bis zur Gewichtskonstanz dargestellt. Das gebildete Anhydrid löste sich völlig klar in Wasser, ein Beweis, dass sich beim Erhitzen Kadmiumoxyd nicht gebildet hatte.

Das anhydrische Sulfat, welches später zur Bestimmung der Lösungswärme benutzt werden sollte, wurde sofort in kleine Glaskölbchen eingeschmolzen.

c) Quecksilber.

3. Dieses wuschen wir zunächst (in Tropfen) mit verdünnter Salpetersäure, trockneten es sodann nach dem Entfernen der Säure, und destillierten es zweimal unter vermindertem Druck nach dem von Hulett und Minchin[3]) beschriebenen Verfahren.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 146 (1900).

[2]) Mol.-Gew. $CdSO_4 = 208{\cdot}47$; $H_2O = 18{\cdot}016$,

[3]) Phys. Rev. **21**, 388 (1905).

d) Kadmiumamalgam.

4. Die benutzten Amalgame (12·5 bzw. 8 Gewichtsprozent) wurden sowohl durch Zusammenschmelzen der Komponenten wie auf elektrolytischem Wege dargestellt. Das verwendete Kadmium war sogenanntes Kadmium „Kahlbaum“, welches nur 0·005 % Verunreinigungen enthielt. Bei der elektrolytischen Darstellung wurde die Konzentration ermittelt, indem man die Stromstärke mittels eines Weston-Milliamperemeters bestimmte, die Zeit mit einer gut gehenden Uhr.

e) Merkurosulfat.

5. Dieses stellten wir uns her nach dem elektrolytischen Verfahren von Hulett und Minchin[1]). Reinstes Quecksilber kam dabei als Anode zur Verwendung, Schwefelsäure 1:6 als Elektrolyt, ein Platinblech als Kathode. Das Präparat wurde von Säure befreit, indem wir es mit absolutem Alkohol und absolutem Äther auswuschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurde es in einer gut schliessenden Flasche, in Berührung mit überschüssigem Quecksilber im Dunkeln aufbewahrt.

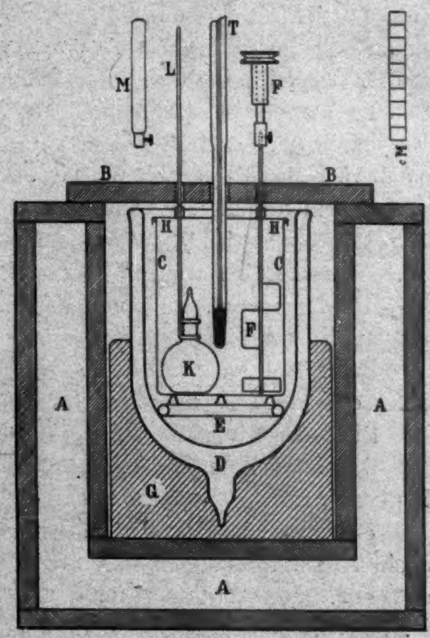


Fig. 1.

B. Die Apparate.

1. Kalorimetrie.

6. Da es sich bei unseren Versuchen speziell um die Bestimmung von Lösungswärmen handelte, kam folgende Vorrichtung zur Verwendung (Fig. 1): Das 1 l fassende Kalorimeter *CC* war aus einem Stück Rotkupfer geklopft; es liess sich mittels des Kupferdeckels *HH* verschliessen, welcher drei Löcher hatte, durch welche sich das Thermometer *T*, der kupferne Rührer *F* und der kupferne Stab *L* in das Kalorimeter einführen liessen. *L* trug an seinem oberen Ende einen Handgriff *M*

[1]) Phys. Rev. **21**, 388 (1905).

aus Hartgummi. Dieser Stab, welcher am unteren Ende zwei nahe übereinander liegende Ringe trug, hatte den Zweck, das Kölbchen *K*, in welchem sich die zu untersuchende feste Substanz (bzw. Lösung) befand, im geeigneten Moment zu zertrümmern.

Das Kalorimeter stand auf drei Spitzen des Glasringes *E*, welcher in einem Weinhold-Dewarschen Vakuumgefäss lag. Letzteres ruht in einem Holzblock *G*, der in dem Holzkasten *A* steht. Die doppelte Wand des Kastens, mit Luft gefüllt, bewirkt eine vorzügliche Isolierung gegen die Umgebung. Den oberen Teil des Kastens deckt man mit der Holzplatte *B*. Der Rührer wurde mittels eines kleineren Elektromotors, dessen Geschwindigkeit konstant war, betrieben (bis 200 Touren pro Minute).

Der feste Stoff (bzw. die Lösung), dessen Lösungswärme zu ermitteln war, befand sich in dem vorher gewogenen, sodann zugeschmolzenen Glaskölbchen *K*. Sämtliche Wägungen wurden auf einer Bungeschen Wage mit Spiegelablesung ausgeführt, und auf das Vakuum reduziert. Die benutzten Gewichte waren nach dem bekannten Kohlrauschschen Verfahren geeicht.

Es kamen zwei verschiedene Beckmannsche Thermometer zur Verwendung. Eines derselben (P. T. R. 52839) war in $^1/_{100}$ Grad geteilt, so dass Tausendstel sich mittels einer Lupe schätzen liessen.

In einigen Fällen benutzten wir das zweite Instrument (P. T. R. 63671), welches in $^1/_{500}$ Grad geteilt war. Die Skala desselben hatte einen Messbereich von 1° (Länge 22 cm). Mittels der Lupe liess sich $^1/_{5000}$ Grad schätzen. Von beiden Thermometern wurden die (übrigens geringen) Korrektionen für Gradwert und Kaliber in Rechnung gezogen.

Beim Ablesen wurde das betreffende Thermometer stets mittels eines elektrisch betriebenen Korkhammers geklopft.

Der Wasserwert des in $^1/_{100}$ Grad geteilten Instruments[1]) betrug 4·2.

Die beobachteten Temperaturen wurden nach dem Regnault-Pfaundlerschen Verfahren[2]) korrigiert.

7. Bevor wir die beschriebene Vorrichtung zu den definitiven Versuchen benutzten, bestimmten wir mittels derselben zunächst die Lösungswärme eines Stoffes, für den bereits Messungen vorlagen. Hierbei ist indes zu beachten, dass die Zahlenwerte der Lösungswärmen, wie sie von Thomsen und von Berthelot gegeben sind, mit grosser Vor-

[1]) Über die Art und Weise der Bestimmung vgl. z. B. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch physiko-chemischer Messungen, Leipzig 1910, S. 300.

[2]) Pogg. Ann. **129**, 113 (1866).

sicht zu benutzen sind. Es ist notwendig, die bei ihren Versuchen erhaltenen Messergebnisse neu zu berechnen, falls man sich nicht gröberen Irrtümern aussetzen will. Dies ergibt sich z. B. aus folgendem: Die Lösungswärme von *KCl* in 200 Mol H_2O wurde im Jahre 1873 von Thomsen ermittelt (bei 18° C.). Er gibt hierfür ohne weitere Belege die Zahl — 4440 Grammkalorien[1]). Im Jahre 1877 lieferten seine Neubestimmungen[2]) den Wert — 4413 Grammkalorien. Bei der Berechnung dieses Wertes aus den mitgeteilten Versuchen benutzte er indes nicht die von ihm selbst bestimmte spez. Wärme der bei dem Versuch gebildeten Lösung ($KCl \cdot 200\, H_2O$), deren Wert in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Marignac[3]), W. R. und C. E. Bousfield[4]) und mit denen von Cohen und Moesveld[5]) 0·970 beträgt, sondern er setzte die Wärmekapazität der Lösung gleich der des darin vorhandenen Wassers. Dies bedingt selbst bei verdünnten Lösungen einen nicht zu vernachlässigenden Fehler. Berechnet man Thomsens Versuch (— 4413) mittels der Zahl 0·970, so findet man für die Lösungswärme — 4375 Grammkalorien. Nebenbei sei bemerkt, dass die unrichtige Zahl — 4440 in die zusammenfassenden Mitteilungen Thomsens und in die meisten physikalisch-chemischen Tabellenwerke übernommen wurde.

Unsere Bestimmungen mit dem oben beschriebenen Kalorimeter, sowie die, welche von Herrn R. T. A. Mees später mit demselben Apparat ausgeführt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Lösungswärme $KCl—KCl \cdot 200\, H_2O$ (18° C.). Wasserwert des Kalorimeters usw. 39·4.

Gew. *KCl* in g	Gew. H_2O in g	Θ_0 (korr.)	Θ_n (korr.)	Δt (korr.)	*W*	*W* (Mittel)
19·4964	942·24	4·337	3·161	— 1·182	— 4395	
19·4902	941·88	4·705	3·528	— 1·183	— 4399	
19·5049	942·60	4·802	3·623	— 1·184	— 4402	
19·5543	944·98	4·825	3·647	— 1·183	— 4398	
19·4663	940·72	4·751	3·575	— 1·182	— 4395	— 4397
19·5919	946·92	4·771	3·595	— 1·182	— 4395	
19·4955	942·23	4·930	3·753	— 1·183	— 4399	
18·4840	893·26	4·256	3·082	— 1·180	— 4391 (Mees)	
18·3977	889·09	4·062	2·886	— 1·182	— 4399 (Mees)	

[1]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **11**, 233 (1875).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **17**, 165 (1878). In der betreffenden Tabelle (S. 174) ist ein Druckfehler stehen geblieben. Statt 900 ist dort zu lesen 909.

[3]) Ann. d. Chim. et de Phys. (5) **8**, 410 (1876).

[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **208**, 119 (1919).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920).

2. Die elektrischen Messungen.

8. Art und Weise in der dieselben ausgeführt wurden, sowie die dabei benutzten Thermostaten sind in unserer Abhandlung „Piezochemische Studien I" ausführlich beschrieben[1]). Als Normalelemente kamen zwei Westonelemente mit fester Phase und 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam zur Verwendung, die in einem Thermostaten stets auf 25·0° C. gehalten wurden. Sie wurden dann und wann verglichen mit zwei Clark-Ketten, die in demselben Thermostaten standen. Das Verhältnis der EK $\left(\frac{\text{Clark}}{\text{Weston}}\right)_{25}$ blieb während 4 Monaten unverändert 1·3947. Die EK des Westonelements bei 25° C. wurde zu 1·0181 Volt angenommen.

C. Thermochemische Bestimmung der chemischen Energie des Westonelements mit fester Phase.

a) Theoretisches.

9. Die Kette ist bekanntlich nach folgendem Schema gebaut:

Cd-Amalgam[2]) 12·5 Gewichtsprozent	Bei t^0 gesättigte Lösung von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ mit fester Phase	$Hg_2SO_4 - Hg$.

Die sich beim Durchgang von 2×96494 Coulombs abspielenden Vorgänge sind folgende[3]):

a) 1 Grammatom Kadmium wird dem Amalgam entzogen (Wärmetönung W_1);

b) dieses Grammatom Kadmium vereinigt sich mit dem SO_4 der entsprechenden Menge Hg_2SO_4 zu $CdSO_4$-Anhydrid (Wärmetönung W_2);

c) 1 Mol Hg_2SO_4 wird zersetzt (Wärmetönung W_3);

d) das unter b) genannte $CdSO_4$-Anhydrid tritt in Lösung in die bei t^0 gesättigte Lösung von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ unter Wasserentziehung und Bildung von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$, das sich zu Boden setzt (Wärmetönung W_4).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 1 (1909).

[2]) In unserer Abhandlung (Zeitschr. f. physik. Chemie 95, 281 [1920]) haben wir den Nachweis geliefert, dass Elemente, die dieses Amalgam enthalten, unbrauchbar sind als Normalelemente. Da indes die Temperaturformeln, die in vorliegender Abhandlung eine Rolle spielen, infolge der hartnäckigen Metastabilität des 12·5 gewichtsprozentigen Amalgams dieselben sind als die der zwischen 0 und 40° C. stets stabilen Elemente mit 8 gewichtsprozentigem Amalgam, so entsteht hier durch die Gegenwart des 12·5 gewichtsprozentigen Amalgams keinerlei Schwierigkeit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

Die chemische Energie unserer Kette berechnet sich demnach zu:

$$(E_c)_{\text{Weston}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4.$$

10. Zu a). Nach den Untersuchungen von Hulett[1]) und von Getman[2]), die das nämliche Resultat lieferten, ist $W_1 = -5675$ Grammkalorien. Die Identität der von diesen Forschern gefundenen Temperaturformeln von Ketten, die nach dem Schema Cd—$CdSO_4$-Lösung beliebiger Konzentration—Cd-Amalgam gebaut waren, unabhängig von der Tatsache, ob dieselben ein 12·5 bzw. ein 8 gewichtsprozentiges Amalgam enthielten, liefert den Beweis, dass die von Hulett untersuchten Ketten mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam während der Messungen bei allen Temperaturen ein Zweiphasen-System enthielten.

11. Zu b) und c). Die Summe der hier auftretenden Wärmetönungen ist die Differenz zwischen den Bildungswärmen von $CdSO_4$ und Hg_2SO_4. Bisher sind dafür stets die von Jul. Thomsen und von Varet auf thermochemischem Wege ermittelten Bildungswärmen der betreffenden Salze zur Berechnung herangezogen worden. Da sowohl die Bildungswärme des $CdSO_4$ (etwa 219900 Grammkalorien) wie die des Hg_2SO_4 (etwa 175000 Grammkalorien) einen sehr grossen Zahlenwert hat, ist die Differenz dieser Werte, um die es sich hier handelt, mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Dazu kommt noch, dass die Bildungswärme des $CdSO_4$ ziemlich unsicher ist[3]). Wir haben es demnach vorgezogen, die genannte Differenz nochmals, und zwar auf anderem Wege zu ermitteln. Zu diesem Zwecke untersuchten wir eine Anzahl von Ketten, die nach dem Schema:

Cd-Amalgam 8 Gewichtsprozent	Verdünnte $CdSO_4$-Lösung bekannter Konzentration	Hg_2SO_4-Hg_2 (Kette A)

gebaut waren.

Fliessen 2×96494 Coulombs durch dieselbe, so finden dabei folgende Vorgänge statt:

1. Dem Amalgam wird 1 Grammatom Cd entzogen (Wärmetönung W_1);

2. 1 Grammatom Cd vereinigt sich mit der entsprechenden Menge SO_4 zu $CdSO_4$ (Wärmetönung W_2);

---

[1]) Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **15**, 435 (1900).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1806 (1917), speziell S. 1809.

[3]) Der von Varet gefundene Wert für die Bildungswärme des Hg_2SO_4, welcher aus den Wärmetönungen einer Anzahl ziemlich komplizierter Reaktionen abgeleitet wurde, ist wohl durch neuere Messungen von Nernst sichergestellt worden. Vgl. auch unsere VI. Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 287 (1915), speziell § 15.

3. Das gebildete anhydrische $CdSO_4$ löst sich in der verdünnten Lösung von bekannter Konzentration auf. Dabei handelt es sich also um die (differentielle) Lösungswärme von 1 Mol $CdSO_4$ in einer unbegrenzt grossen Menge der betreffenden Lösung (Wärmetönung Q_d);

4. 1 Mol Hg_2SO_4 wird zersetzt (Wärmetönung W_3).

Die algebraische Summe $(E_c)_A$ der Wärmetönungen W_1, W_2, Q_d und W_3 lässt sich mittels der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung feststellen, wenn wir E sowie $\frac{dE}{dT}$ unserer A-Kette bestimmen. Wird nun ferner Q_d auf kalorischem Wege festgestellt, so findet man die gesuchte Differenz zwischen den Bildungswärmen des $CdSO_4$ und Hg_2SO_4 zu:

$$W_2 + W_3 = (E_c)_A - Q_d - W_1. \qquad (1)$$

12. Zu d). Hier handelt es sich um die Bestimmung der Wärmetönung (W_4), welche den Vorgang

$$CdSO_4 + \frac{^8/_3}{m - ^8/_3}\, CdSO_4 \cdot mH_2O = \frac{m}{m - ^8/_3}\, CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$$

begleitet[1]). Hierin ist m die Anzahl Mole Wasser, die bei t^0 neben 1 Mol $CdSO_4$ in der bei t^0 gesättigten Lösung vorhanden sind. Da wir sämtliche Bestimmungen für 18° C. ausführen wollen, ist $m = 15{\cdot}173$ zu setzen. Wir ermittelten W_4 indem wir jedes der Systeme, die in unserer Gleichung genannt sind, in so viel Wasser auflösten, dass stets dieselbe (übrigens beliebige!) Endkonzentration erreicht wurde, und zwar $CdSO_4 \cdot 400\, H_2O$. (Dies entspricht 2·812 g $CdSO_4$ pro 100 g Lösung.) Nebenbei sei bemerkt, dass W_4 sich auch auf anderem Wege ermitteln lässt[2]); wir werden später Gelegenheit finden, die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte miteinander zu vergleichen.

b) Experimentelles.

13. Zu a). (§ 10). Die übereinstimmenden Messungen von Hulett[3]) und von Getman[4]) haben ergeben[5]), dass die EK einer Kette, die nach dem Schema

$Cd(\gamma)$	Kadmiumsulfatlösung beliebiger Konzentration	Cd-Amalgam 8 Gewichtsprozent

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).
[2]) v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914); 94, 6 (1920).
[3]) Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 15, 435 (1909).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1806 (1917), speziell S. 1809.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 728 (1915).

zusammengesetzt ist, sich mittels der Gleichung

$$E = 0{\cdot}05047 - 0{\cdot}0002437\,(t - 25)$$

darstellen lässt. Mittels der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung berechnet sich hieraus die Wärmetönung (W_1), welche die Entziehung eines Grammatoms Kadmium aus dem 8 gewichtsprozentigen Amalgam bei 18° C. begleitet, zu —5675 Grammkalorien.

14. Zu b) und c). (§ 11.) Wir stellten uns zwei Serien zu fünf bzw. sechs Elementen her, die nach dem Typus von Kette A (§ 11) gebaut waren. Die verdünnte Lösung hatte die Zusammensetzung $CdSO_4 \cdot 440{\cdot}6\,H_2O$ (= 2·559 % $CdSO_4$). Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 2.
Serie I.

Kette: *Cd*-Amalgam 8 Gewichtsprozent. — $CdSO_4$-Lösung 2·559 %. — Hg_2SO_4—Hg.

Datum	Kette A_7	Kette A_8	Kette A_9	Kette A_{10}	Kette A_{11}	Temp. in Grad	Mittel der EK[1])
11. Nov.	1·07231	1·07251	1·07200	1·07180	1·07180	25·0	
13. „	1·07211	1·07207	1·07147	1·07138	1·07173	25·0	
14. „	1·07202	1·07191	1·07144	1·07146	1·07161	25·0	
15 „	1·07202	1·07196	1·07149	1·07157	1·07175	25·0	
16. „	1·07202	1·07219	1·07146	1·07157	1·07181	25·0	**1·07175**
30. „	1·07165	1·07160	1·07177	1·07160	1·07160	25·0	
1. Dez.	1·07168	1·07159	1·07177	1·07159	1·07153	25·0	
2. „	1·07170	1·07166	1·07172	1·07179	1·07157	25·0	
21. Nov.	1·07256	—	1·07294	1·07198	1·07228	20·0	
22. „	1·07218	1·07179	1·07228	1·07202	1·07226	20·0	
23. „	1·07209	1·07183	1·07213	1·07194	1·07217	20·0	
24. „	1·07212	1·07195	1·07214	1·07197	1·07203	20·0	
25. „	1·07212	1·07199	1·07214	1·07199	1·07208	20·0	**1·07208**
3. Dez.	1·07199	1·07175	1·07211	1·07187	1·07181	20·0	
4. „	1·07224	1·07203	1·07278	1·07196	1·07213	20·0	
7. „	1·07203	1·07197	1·07234	1·07147	1·07183	20·0	
17. Nov.	1·07251	1·07332	1·07218	1·07229	1·07248	15·0	
18. „	1·07250	1·07302	1·07220	1·07226	1·07242	15·0	
19. „	1·07244	1·07293	1·07224	1·07227	1·07248	15·0	
20. „	1·07242	1·07285	1·07224	1·07224	1·07250	15·0	**1·07239**
26. „	1·07234	1·07202	1·07236	1·07221	1·07227	15·0	
27. „	1·07232	1·07225	1·07238	1·07221	1·07227	15·0	
28. „	1·07233	1·07220	1·07239	1·07222	1·07226	15·0	

[1]) In dieser und den folgenden Tabellen sind sämtliche Beobachtungen bei der Feststellung des Mittels benutzt; verwendet man nur die Werte, die bei jeder Temperatur nach einigen Tagen erhalten wurden, so ändert sich das Mittel ganz unwesentlich.

Tabelle 3.
Serie II.

Kette: *Cd*-Amalgam 8 Gewichtsprozent. — $CdSO_4$-Lösung 2·559%. — Hg_2SO_4—Hg.

Datum	Kette A_1	Kette A_2	Kette A_3	Kette A_4	Kette A_5	Kette A_6	Temp. in Grad	Mittel der EK
23. Dez.	1·07175	1·07203	—	1·07196	1·07118	1·07218	25·0	
24. „	1·07174	1·07198	1·07123	1·07153	1·07137	1·07185	25·0	**1·07170**
24. „	1·07193	1·07193	1·07123	1·07133	1·07189	1·07172	25·0	
26.	1·07187	1·07183	1·07180	1·07142	1·07194	1·07150	25·0	
27. Dez.	1·07231	1·07199	1·07210	1·07182	1·07196	1·07214	20·0	
28. „	1·07199	1·07214	1·07195	1·07197	1·07204	1·07193	20·0	**1·07202**
29. „	1·07195	1·07202	1·07206	1·07195	1·07201	1·07200	20·0	
30. Dez.	1·07243	1·07226	1·07239	1·07233	1·07235	1·07237	15·0	
2. Jan.	1·07233	1·07231	1·07235	1·07231	1·07243	1·07241	15·0	**1·07235**
3. „	1·07233	1·07229	1·07235	1·07231	1·07238	1·07235	15·0	

Die EK der Ketten als Funktion der Temperatur lässt sich mittels der Gleichung

$$E_t = 1{\cdot}07173 - 0{\cdot}0000645\,(t - 25)$$

darstellen.

Dieselbe ergibt für die chemische Energie dieser Ketten bei 18° C.:

$$(E_c)_A = 2 \times 0{\cdot}2389 \times 96494 \times 1{\cdot}09095 = \mathbf{50298} \text{ Grammkalorien.}$$

15. Dieser Wert lässt sich kontrollieren durch die Bestimmung der chemischen Energie bei 18° C. von einer Kette *B*, die nach dem Schema:

$Cd(\gamma)$ | $CdSO_4$-Lösung 2·559% | Hg_2SO_4 | Hg (Kette *B*)

zusammengesetzt ist. Erhöht man letztere nämlich um die der Kette

$Cd(\gamma)$ | $CdSO_4$-Lösung beliebiger Konzentration | *Cd*-Amalgam 8 Gewichtsprozent

(bei derselben Temperatur), so muss man den oben gefundenen Wert (50298) zurückerhalten. Unsere Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der Messungen der *B*-Ketten.

Die Temperaturformel der B-Ketten lautet:

$$E_t = 1{\cdot}13268 - 0{\cdot}000583\,t + 0{\cdot}0000074\,t^2.$$

Die chemische Energie (bei 18° C.) dieser Ketten findet man zu:

$$(E_c)_B = 2 \times 0{\cdot}2389 \times 96494 \times 1{\cdot}21671 = 56096 \text{ Grammkalorien.}$$

Für die chemische Energie unserer *A*-Ketten ergibt sich hieraus bei 18° C.:

$$(E_c)_A = 56096 - 5675 = 50421,$$

somit in befriedigender Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Wert.

Tabelle 4.

Kette: $Cd(\gamma)$-$CdSO_4$-Lösung 2·559%. — Hg_2SO_4—Hg.

Datum	Kette B_1	Kette B_2	Kette B_3	Kette B_4	Kette B_5	Kette B_6	Temp. in Grad	Mittel der EK
14 Nov.	1·12297	1·12289	1·12284	1·12295	1·12285	1·12269	25·0	
15. „	1·12256	1·12275	1·12290	1·12277	1·12295	1·12251	25·0	**1·12273**
16. „	1·12255	1·12237	1·12272	1·12246	1·12299	1·12248	25·0	
17. Nov.	1·12561	1·12559	1·12568	1·12555	1·12585	1·12537	15·0	
18. „	1·12563	1·12554	1·12586	1·12558	1·12591	1·12539	15·0	**1·12560**
19. „	1·12548	1·12546	1·12559	1·12548	1·12587	1·12542	15·0	
20. „	1·12555	1·12555	1·12566	1·12555	1·12587	1·12545	15·0	
21. Nov.	1·12435	1·12481	1·12450	1·12422	1·12488	1·12426	20·0	
22. „	1·12410	1·12397	1·12421	1·12400	1·12442	1·12399	20·0	
23. „	1·12398	1·12383	1·12383	1·12353	1·12429	1·12384	20·0	**1·12398**
24. „	1·12396	1·12214	1·12401	1·12357	1·12426	1·12370	20·0	
25. „	1·12397	1·12328	1·12404	1·12356	1·12425	1·12371	20·0	

16. Wir wenden uns nunmehr der Bestimmung von Q_d (vgl. § 11) zu, das ist also der Wärmetönung, die eintritt, falls sich 1 Mol $CdSO_4$ bei 18° C. auflöst in einer unbegrenzt grossen Menge der Lösung unserer Kette A ($CdSO_4 \cdot 44 \cdot 0 \cdot 6 H_2O$). Wie in einer früheren Abhandlung[1]) auseinandergesetzt wurde, lässt sich diese differentielle Lösungswärme ableiten durch Anwendung der Gleichungen:

$$Q_i = Q_s + C(1 - x_m)(1 - x_n) \tag{a}$$

und

$$Q_d = Q_s + C(1 - x)^2. \tag{b}$$

Q_s und C sind hierin Konstanten, deren Bedeutung in der genannten Abhandlung näher erörtert ist. Auch wurde dort auseinandergesetzt, dass wir Gleichung (a) durch folgende ersetzen dürfen:

$$Q_i = Q_s + C\left(1 - \frac{x_m + x_n}{2}\right)^2. \tag{c}$$

Wir ermittelten zunächst unter Mitwirkung von Herrn cand. chem. C. W. Zahn die intermediären Lösungswärmen Q_i bei einer Anzahl von Kadmiumsulfatlösungen, deren Konzentration durch Auflösen von festem $CdSO_4$ von der Konzentration x_n auf x_m stieg. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die benutzten spez. Wärmen sind berechnet nach der Gleichung:

$$w_x = 0{\cdot}9992 - 1{\cdot}3022\,x + 0{\cdot}839206\,x^2 - 0{\cdot}647905\,x^3,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 96.

die wir bei der elektrischen adiabatischen Bestimmung der spez. Wärmen verschieden konzentrierter Kadmiumsulfatlösungen vor kurzem [1]) ermittelten. Es sind hier nur drei Dezimalen in Rechnung gebracht, entsprechend der Genauigkeit der Bestimmung der intermediären Lösungswärmen.

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechneten wir aus diesen Versuchen den Wert von Q_s und C, und setzten diese Werte in die Gleichung für die differentielle Lösungswärme ein.

Die Berechnung unter Zugrundelegung der Mittelwerte von Q_i aus Tabelle 5 ergibt:

$$Q_d = 7976 + 2792\,(1 - x)^2. \qquad \text{(d)}$$

Für unsere Lösung $CdSO_4 \cdot 440{\cdot}6\,H_2O$ ($x = 0{\cdot}02559$) findet man:

$$Q_d = \mathbf{10627} \text{ Grammkalorien.}$$

Tabelle 5.

Bestimmung der intermediären Lösungswärmen von $CdSO_4$ in $CdSO_4$-Lösungen verschiedener Konzentration (18° C.). Wasserwert des Kalorimeters + Thermometer und Glaskölbchen usw. 29·5.

Versuchsnummer	Gew. Anfangslösung in g	Gew. $CdSO_4$ in g	Konzentrat. in % Summe = 100		Spez. Wärme der Endlösung	Δt (korr.)	Intermediäre Lösungswärme Q_i in Grammkalor.		Intermediäre Lösungswärme Q_i berechnet nach Gleichung (c)	Berechnet — gefunden
			Anfangslösung	Endlösung			gef.	Mittel		
1	803·59	18·2789	1·145	3·343	0·960	1·137	10613	**10616**	10644	+ 28
1a	774·55	17·6187	1·145	3·343	0·960	1·136	10620			
2	848·19	18·7298	1·527	3·655	0·956	1·112	10624	**10641**	10625	— 16
2a	808·63	17·8606	1·527	3·655	0·956	1·114	10659			
3	830·00	20·1300	2·158	4·476	0·947	1·226	10596	**10620**	10586	— 34
3a	806·10	19·4954	2·158	4·476	0·947	1·227	10642			
4	850·00	19·0183	2·866	4·993	0·941	1·131	10502	**10524**	10553	+ 29
4a	832·31	18·6156	2·866	4·993	0·941	1·133	10532			
4b	832·05	18·6109	2·866	4·993	0·941	1·134	10537	**10419**	10419	0
5	821·23	18·9835	5·379	7·518	0·913	1·191	10419			

17. Aus unserer Gleichung (1) auf S. 14 finden wir nunmehr für die gesuchte Differenz der Bildungswärmen des $CdSO_4$ und Hg_2SO_4:

$$W_2 + W_3 = 50298 - 10627 + 5675 = \mathbf{45346} \text{ Grammkalorien.}$$

18. Zu d). (§ 12). Zur Bestimmung von W_4 ermittelten wir mittels des oben beschriebenen Kalorimeters die Lösungswärmen $CdSO_4 - CdSO_4 \cdot 400\,H_2O$, $CdSO_4 \cdot 15{\cdot}173\,H_2O - CdSO_4 \cdot 400\,H_2O$ und schliesslich die Lösungswärme $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O - CdSO_4 \cdot 400\,H_2O$.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920).

Zu den betreffenden Versuchen, deren Ergebnisse in den Tabellen 6, 7 und 8 zusammengefasst sind, ist folgendes zu bemerken: Da das Anhydrid, selbst bei feiner Zerteilung, sich nur langsam in Wasser löst, arbeiteten wir bei grosser Rührgeschwindigkeit: 200 Touren pro Minute. Dennoch dauerte die Reaktion etwa 8 Minuten. Beim Hydrat waren die Schwierigkeiten noch grösser; erst nachdem das Salz im Achatmörser zerrieben und durch eine feinmaschige Gaze mehrmals gesiebt und abermals zerrieben worden war, erhielten wir ein brauchbares Präparat. Die bei 18° C. gesättigte Lösung ($CdSO_4 \cdot 15{\cdot}173\, H_2O$) stellten wir uns her durch Schütteln (während 24 Stunden) des feingepulverten Salzes mit Wasser im Thermostaten. Nachdem das Salz sich zu Boden gesetzt hatte, wurde die Lösung abgepresst und in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt.

Zur Kontrolle analysierten wir die Lösung und fanden (bei Verwendung von 6·0766 bzw. 5·6257 g gesättigter Lösung) einen Gehalt an $CdSO_4$ von 43·29 bzw. 43·30%, in guter Übereinstimmung mit dem von Kohnstamm und Cohen[1]) bzw. von v. Steinwehr[2]) ermittelten Wert 43·29%.

Zu den Versuchen in Tabelle 7 ist zu bemerken, dass bei zwei derselben das in $^1/_{500}$ Grad geteilte Thermometer (vgl. § 6) zur Verwendung kam, dessen Gradwert 1·002 war.

Dass unsere Gleichung (d) auf S. 18 die Abhängigkeit der differentiellen Lösungswärme von der Konzentration genügend genau beschreibt, ergibt sich auch aus dem experimentell gefundenen Wert der Lösungswärme $CdSO_4 - CdSO_4 \cdot 400\, H_2O$. Setzen wir nämlich in Gleichung (d) für x den Wert $\frac{0 + 0{\cdot}02812}{2}$ ein[3]), so finden wir

$$Q_d = 10690 \text{ Grammkalorien,}$$

welcher Wert mit dem experimentell gefundenen (vgl. Tab. 6) übereinstimmt.

19. Unter Zugrundelegung der in den Tabellen 6, 7 und 8 verzeichneten Mittelwerte berechnet sich nunmehr:

$$W_4 = 10690 + 0{\cdot}2136 \times 1319 - 1{\cdot}2136 \times 2539 = \mathbf{7890} \text{ Grammkalorien.}$$

Berechnet man diese Wärmetönung in der von v. Steinwehr[4]) angegebenen Weise und benutzt dabei die von ihm experimentell bestimmten Verdünnungswärmen verschieden konzentrierter Kadmium-

[1]) Wied. Ann. N. F. **65**, 844 (1898).
[2]) Ann. d. Physik (4) **9**, 1046 (1902).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 96.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914).

Tabelle 6.

Bestimmung der Lösungswärme $CdSO_4 - CdSO_4 \cdot 400\,H_2O$ (18° C.).
Wasserwert des Kalorimeters usw. 39·4.

Gew. $CdSO_4$ in g	Gew. H_2O in g	Θ_0 (korr.)	Θ_n (korr.)	Δt (korr.)	Lösungswärme in Grammkalor	Mittel
28·6996	992·32	3·068	4·494	1·433	10677	
25·5543	883·50	1·665	3·085	1·427	10677	
25·4502	879·76	2·660	4·085	1·432	10719	
25·3661	876·80	1·217	2·639	1·429	10697	**10690**
25·2694	873·42	1·388	2·813	1·432	10721	
28·2494	976·47	1·981	3·406	1·432	10673	
22·5795	780·50	2·500	3·927	1·436 [1]	10678	
23·4854	811·80	2·300	3·728	1·437 [1]	10670	

Tabelle 7.

Bestimmung der Verdünnungswärme $CdSO_4 \cdot 15{\cdot}173\,H_2O - CdSO_4 \cdot 400\,H_2O$ (18° C.).
Wasserwert des Kalorimeters usw. 39·4.

Gew der gesätt. Lösung in g	Gew. H_2O in g	Θ_0 (korr.)	Θ_n (korr.)	Δt (korr.)	Verd. Wärme in Grammkalorien	Mittel
66·3442	954·68	3·569	3·745	0·177	1318	
53·1594	764·71	3·448	3·624	0·177	1331	
60·9772	877·02	3·950	4·125	0·176	1315	**1319**
61·7269	888·12	0·5428	0·7160	0·1735	1296	
61·2068	880·49	0·7410	0·9196	0·1789	1336	

Tabelle 8.

Bestimmung der Lösungswärme $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O - CdSO_4 \cdot 400\,H_2O$ (18° C.).
Wasserwert des Kalorimeters usw. 39·4.

Gew. $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$ in g	Gew. H_2O in g	Θ_0 (korr.)	Θ_n (korr.)	Δt (korr.)	Lösungswärme in Grammkalor.	Mittel
31·8916	886·79	1·371	1·710	0·341	2542	
31·3117	874·04	3·792	4·130	0·340	2546	
31·4819	878·34	3·584	3·992	0·340	2539	**2539**
31·3412	874·76	3·762	4·100	0·340	2545	
31·2863	873·32	3·867	4·202	0·337	2523	

[1]) Gradwert des benutzten Thermometers 1·006, während derjenige bei dem Thermometer, das zu den Versuchen in dieser Tabelle verwendet wurde, 1·005 war.

sulfatlösungen, so findet man, wie Cohen, Moesveld und Kruisheer[1]) vor kurzem nachwiesen, für die oben ermittelte Zahl denselben Wert 7890 Grammkalorien.

20. Setzen wir nunmehr die oben gefundenen Werte für W_1, $W_2 + W_3$ und W_4 in unsere Gleichung:

$$(E_c)_{\text{Weston}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

ein, so finden wir für die chemische Energie bei 18° C.:

$$(E_c)_{\text{Weston}} = -5675 + 45346 + 7890 = \mathbf{47561} \text{ Grammkalorien.}$$

Nebenbei sei bemerkt, dass dieses Resultat unabhängig ist von der Genauigkeit mit der der Wert —5675 ermittelt wurde (vgl. § 17).

D. Elektrochemische Bestimmung der chemischen Energie des Weston-Elements mit fester Phase.

21. In einer früheren Mitteilung[2]) wurde nachgewiesen, dass die stabilen Westonschen Elemente, welche ein 8 gewichtsprozentiges Kadmiumamalgam enthalten, zwischen 0 und 40° C. derselben Temperaturformel folgen, wie die von mehreren Reichslaboratorien untersuchten Ketten mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam, welche indes unterhalb 12° C. metastabil sind. Zur Berechnung der chemischen Energie unserer Kette können wir somit ohne Bedenken die Temperaturformeln von Jaeger und Wachsmuth, bzw. die von Wolff benutzen. Erstere:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}00038\,(t - 20) - 0{\cdot}00000065\,(t - 20)^2$$

liefert, unter Zugrundelegung des Wertes $E_{20} = 1{\cdot}01830$ Volt für 18° C.

$$(E_c)_{\text{Weston}} = \mathbf{47427} \text{ Grammkalorien,}$$

die zweite Formel:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}0000406(t-20) - 0{\cdot}00000095(t-20)^2 + 0{\cdot}00000001(t-20)^3$$

ergibt dafür den Wert

$$(E_c)_{\text{Weston}} = \mathbf{47447} \text{ Grammkalorien,}$$

während auf thermochemischem Wege

47561 Grammkalorien

gefunden wurden.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **28**, 1085 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 281 (1920).

Zusammenfassung.

Es wurde unter Zugrundelegung neuer Versuche unter Ausschaltung der von älteren Autoren herrührenden Zahlenwerte eine Neuberechnung der chemischen Energie der Westonkette mit fester Phase bei 18° C. gegeben, die sich mit den zuverlässigsten elektrischen Messungen in guter Übereinstimmung befindet.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Juli 1915—Juli 1920.

Über die Dicke der an einer Gefässwand adhärierenden Flüssigkeitsschicht.

Von

Julius Meyer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 8. 20.)

Wie die Erscheinungen der Oberflächenspannung und der Kapillarität zeigen, besitzen die Grenzschichten einer Flüssigkeit etwas andere Eigenschaften als Teile im Innern diese Flüssigkeit. Dieses andere Verhalten der äussersten Schichten offenbart sich auch, wenn die Flüssigkeit von festen Wänden begrenzt ist. Gleitet eine Flüssigkeit an einer festen Fläche entlang, so zeigt sich, dass die unmittelbar an die feste Fläche anstossende flüssige Schicht in bezug auf diese ruht und dass die nächsten Schichten über die äusserste reibend hinfortgleiten. Man muss demnach annehmen, dass die Grenzschicht der Flüssigkeit schwerer beweglich ist als Teile im Innern der Flüssigkeit, wo die Oberflächenkräfte unwirksam geworden sind. Das Vorhandensein derartiger schwerbeweglicher, an den festen Körpern adhärierender Flüssigkeitsschichten ergibt sich auch an Versuchen über die Lösungsgeschwindigkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten. Nach Nernst[1]) ist die Lösungsgeschwindigkeit des festen Stoffes um so kleiner, je grösser die Dicke der adhärierenden Schicht ist, durch welche der gelöste Stoff in die Lösung hineindiffundiert. Bei bekanntem Diffusionskoeffizienten lässt sich die Dicke der adhärierenden Schicht leicht aus der Lösungsgeschwindigkeit berechnen. Sie ergab sich bei gegebenen Stoffen, bei bestimmter Rührgeschwindigkeit, Temperatur usw.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 52 (1904).

als zwischen 20 und 50 μ liegend[1]). Merriam[2]) fand bei grösserer Rührgeschwindigkeit 7 μ.

Da auch die Grenzfläche einer Flüssigkeit gegen Gas gewisse Oberflächenerscheinungen aufweist, so ist es wahrscheinlich, dass auch diese äussere Flüssigkeitsschicht sich durch grössere Beständigkeit vor den inneren Flüssigkeitsteilchen auszeichnet und dass dadurch die Auflösung eines Gases auf einen Diffussionsvorgang durch diese stabilere Schicht zurückgeführt wird. Aus der Grösse der Geschwindigkeit der Aufnahme und Abgabe von Kohlendioxyd durch Wasser konnte ich[3]) früher berechnen, dass die Dicke der stabilen Flüssigkeitshaut, welche die Gasblase umgibt, ungefähr 0·01 mm ist, also von derselben Zahlenordnung, wie die im System fest-flüssig gefundenen Werte.

Teletow[4]) fand im System flüssig-fest Schichtdicken von 0·014 mm, Jablczynski[5]) von 0·051 mm.

Es schien mir nun nicht ohne Wert zu sein, das Vorhandensein dieser adhärierenden, schwer beweglichen Flüssigkeitsschichten an festen Wänden auch auf andere Weise nachweisen und ihre Dicke messen zu können. Wie man schon früher[6]) bei der Messung der Wärmeleitfähigkeiten von Metallen und von Flüssigkeiten gefunden hat, bilden sich an der Grenze Metall-Flüssigkeit „stagnierende Wasserschichten“ aus, die das Messungsergebnis dadurch störend beeinflussen, dass sie gegebenenfalls eine andere Temperatur besitzen als die übrige Flüssigkeit. Diese stagnierenden Wasserschichten haften auch bei sorgfältigem Durchrühren der Flüssigkeit fest an der begrenzenden Platte und sind mit unsern schon erwähnten adhärierenden Flüssigkeitsschichten identisch. Während sich aber diese adhärierenden Schichten bei den Löslichkeitsvorgängen ausser durch ihre Unbeweglichkeit auch durch ihre Konzentration von den Teilen im Innern der Flüssigkeit unterscheiden, besitzen sie hier eine andere Temperatur als die gesamte innere Flüssigkeitsmenge. Die stagnierenden Schichten suchte A. Winkelmann[7]) durch unaufhörliches Abwischen, Abbürsten, durch energisches Bespritzen usw. zu beseitigen. Da sich aber diese

---

[1]) E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 56 (1904).
[2]) Diss. Gött. 20 (1906).
[3]) Julius Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 249 (1909).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 582 (1906).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 748 (1908).
[6]) A. Winkelmann, Handbuch d. Physik, III, 448. 2. Aufl.
[7]) Pogg. Ann. **153**, 481 (1874); Wied. Ann. **10**, 668 (1880); W. Beetz, Wied. Ann. **8**, 435 (1879).

adhärierenden Schichten fortwährend wiederbilden, so kann der durch sie bewirkte Versuchsfehler wohl hierdurch verkleinert, aber nicht beseitigt werden. Das Prinzip nun, auf welches sich der Nachweis der adhärierenden Schichten gründet, beruht darauf, dass die Wärmemenge, welche durch eine dünne Platte hindurchgedrückt wird, sich ändert, wenn sich vor dieser Platte noch eine adhärierende Flüssigkeitsschicht befindet. Ist das Wärmeleitungsvermögen der Platte, z. B. eines Metallbleches, bekannt, so lässt sich, wenn die Temperaturen zu beiden Seiten dieser Platte gegeben sind, berechnen, wieviel Wärme in der Zeiteinheit durch diese Platte hindurchwandert. Ist ferner das Wärmeleitungsvermögen des Wassers gegeben, so lässt sich aus dem Unterschied der beobachteten und der berechneten hindurchgegangenen

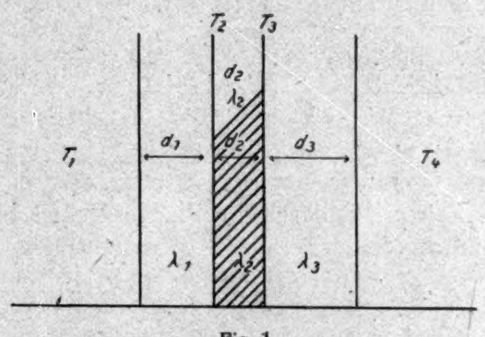


Fig. 1.

Wärmemenge die Dicke der anhaftenden Wasserschicht berechnen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Dicke der adhärierenden Schicht eine variabele Grösse ist, die von der Temperatur, von dem Zustand und der Bewegung der angrenzenden Flüssigkeit, von der Natur der festen Wand usw. abhängen wird. Über den Einfluss dieser Versuchsbedingungen ist bisher nichts bekannt und auch wir wollen uns vorläufig damit nicht näher befassen.

Die Versuchsordnung, die wir anwenden wollen, besteht in der einfachsten Gestalt darin, dass eine dünne Platte zwei Wassermengen verschiedener Temperatur voneinander trennt, so dass darin schliesslich ein stationärer Wärmestrom entsteht. Wir haben also auf beiden Seiten der Platte eine adhärierende Wasserschicht. Einen Querschnitt dieser Erscheinung zeigt Fig. 1, in welcher T_1 und T_4 die konstanten Temperaturen der beiden Wassermengen bedeuten. d_2 ist die Dicke der Platte, während d_1 und d_3 die Dicken der adhärierenden Wasser-

schichten sind. λ bedeutet die Wärmeleitungsfähigkeit und T_2 und T_3 schliesslich die Temperaturen an der Oberfläche der Platte bei stationärem Wärmestrom. Wenn also T_1 und T_4 gegeben sind, ausserdem die Wärmeleitungskonstanten λ und die Dicke der Platte d_2, so wird d_1 und d_3 gesucht. Experimentell bestimmen können wir die Wärmemenge Q, welche während einer bestimmten Zeit t durch eine bestimmte Fläche O der Platte bei stationärem Wärmestrom hindurchwandert. Benutzen wir die Zeiteinheit und die Flächeneinheit, so wandert unter diesen Bedingungen durch jede der drei Schichten dieselbe Wärmemenge Q. Es muss daher sein

$$Q = \lambda_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{d_1} = \lambda_2 \cdot \frac{T_2 - T_3}{d_2} = \lambda_3 \cdot \frac{T_3 - T_4}{d_3}. \qquad (1)$$

Aus diesen Bedingungsgleichungen berechnet sich nach entsprechendem Eliminieren

$$T_2 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot d_3 \cdot T_1 + \lambda_1 \cdot \lambda_3 \cdot d_2 \cdot T_1 + \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot d_1 \cdot T_4}{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot d_3 + \lambda_1 \cdot \lambda_3 \cdot d_2 + \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot d_1}, \qquad (2)$$

$$T_3 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot d_3 \cdot T_1 + \lambda_1 \cdot \lambda_3 \cdot d_2 \cdot T_4 + \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot d_1 \cdot T_4}{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot d_3 + \lambda_1 \cdot \lambda_3 \cdot d_2 + \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot d_1}. \qquad (3)$$

Die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchgehende Wärmemenge ist dann

$$Q = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \frac{T_1 - T_4}{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot d_3 + \lambda_1 \cdot \lambda_3 \cdot d_2 + \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot d_1}. \qquad (4)$$

Diese allgemeine Gleichung vereinfacht sich in unserem Falle dadurch, dass $\lambda_1 = \lambda_3$ und mit erlaubter Annäherung auch $d_1 = d_3$ gesetzt werden darf. Denn die Dicke d der adhärierenden Schicht dürfte von der Temperatur nicht in so bedeutendem Masse abhängen, dass nicht die Dicken der beiden Schichten sehr angenähert gleich sein werden. Unter diesen Voraussetzungen wird

$$Q = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \frac{T_1 - T_4}{\lambda_1 \cdot d_2 + 2 \cdot \lambda_2 \cdot d_1}. \qquad (5)$$

Die Wärmeleitungskonstante des Wassers ist nun sehr klein, ungefähr 0·0015, während die der Metalle bedeutend grösser ist. Benutzt man als Trennungswand der beiden Wasserbäder ein dünnes Kupferblech, so lässt sich Gleichung (5) noch mehr vereinfachen. Für Kupfer ist λ_2 ungefähr gleich 4, so dass λ_1 daneben verschwindet, wenn d_2 nicht übermässig gross genommen wird. Unter diesen Verhältnissen wird also

$$Q = \lambda_1 \cdot \frac{T_1 - T_4}{2 d_1}. \qquad (6)$$

Daraus ergibt sich endlich die gesuchte Dicke der adhärierenden Wasserschichten zu

$$d_1 = \lambda_1 \cdot \frac{T_1 - T_4}{2Q}. \tag{7}$$

Trennt man also zwei Wassermengen verschiedener Temperatur durch eine dünne Platte von hoher Wärmeleitfähigkeitskonstante, so kommt dieser Widerstand für den Wärmestrom nicht merkbar in Betracht. Der Widerstand ist vielmehr in den adhärierenden Wasserschichten zu beiden Seiten der Platte zu suchen.

Es handelt sich nun darum, die durch die trennenden Schichten hindurchwandernde Wärmemenge Q zu messen. Auf isothermem Wege, welcher der Formel (7) am besten entsprechen würde, ist es dadurch möglich, dass man Q als Umwandlungswärme, z. B. als Schmelzwärme, verschwinden lässt, indem Eis, kristallisiertes Benzol, Essigsäure usw. dadurch verflüssigt wird. Für andere Zwecke hat schon A. Berget[1]) diese Methode angewendet.

Um eine bequemere und viel einfachere Versuchsanordnung zu erhalten, habe ich nur annähernd isotherm gearbeitet und die Wärmemenge Q durch Erwärmung einer bekannten Wassermenge um einen kleinen Temperaturunterschied gemessen. Erwärmt sich die zweite Wassermenge, deren Menge g gegeben ist, von T auf T', so ist die übergegangene Wärmemenge $Q = g \cdot c(T' - T)$, wenn c die spezifische Wärme des Wassers ist, die wir hier mit erlaubter Annäherung gleich 1 setzen. Ist $T' - T$ nicht allzugross, so dürfen wir ferner $T_4 = \frac{T + T'}{2}$ setzen, so dass Gleichung (7) übergeht in

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \cdot \left(T_1 - \frac{T + T'}{2}\right)}{2g(T' - T)}. \tag{8}$$

Gehen wir schliesslich von der Zeit- und der Flächeneinheit über zu beliebigen Zeiten t und einer bestimmten Oberfläche f, so ergibt sich

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \cdot t \cdot f\left(T_1 - \frac{T + T'}{2}\right)}{2g \cdot (T' - T)}. \tag{9}$$

Die Versuchsanordnung war folgende: In eine fast kugelförmige Kupferblase aus sehr dünnem Bleche wurde 0·5 l und 0·75 l Wasser von 15° gegeben. Die Temperatur wurde an einem Quecksilberthermo-

[1]) Journ. de Physique 7, 2 (1888).

meter abgelesen, das mittels eines Korkes durch den Hals der Kupferflasche geführt war. Die Flasche selbst fasste 1 l und wurde niemals voll aufgefüllt, um ein energisches Mischen des Wassers und damit den raschen erforderlichen Temperaturausgleich durch energisches Schütteln und Schwenken zu ermöglichen. Zur Zeit $t = 0$ wurde diese Kupferflasche in ein grosses Wasserbad mit siedendem Wasser von $T_1 = 100^{\circ}$ gesetzt und fortwährend geschwenkt. Mittels einer Sekundenuhr, die noch 0·2 Sek. abzulesen gestattete, wurde die Zeit festgestellt, nach welcher das Thermometer eine gewisse Temperaturerhöhung T' anzeigte. Damit waren sämtliche Daten zur Berechnung der Dicke d_1 gegeben.

Eine Reihe von Versuchen, die in der geschilderten Weise ausgeführt worden waren, ergaben indessen für die Dicke der adhärierenden Schichten Werte von 0·1—0·4 mm. Sie waren also ungefähr 10 Mal grösser als die von Nernst und Brunner[1]) und von mir[2]) aus den heterogenen Reaktionsgeschwindigkeitsversuchen gefundenen, und waren demnach durch eine beträchtliche Fehlerquelle entstellt. Diese Fehlerquelle ist, wie sich leicht übersehen lässt, in der Art der Temperaturmessung begründet. Ein Quecksilberthermometer gebraucht eine gewisse Zeit, ehe es die zu messende Temperatur angenommen hat. Dadurch wird aber die gemessene Zeit in den oben beschriebenen Versuchen über Gebühr verlängert und dadurch auch die gesuchte Dichte vergrössert.

Wir stehen jetzt also vor der Aufgabe, die sich verändernde Temperatur einer Flüssigkeit in jedem Augenblicke festzustellen, was z. B. durch ein augenblicklich sich einstellendes galvanisches Thermometer geschehen kann. Da mir ein solches aber nicht zur Verfügung stand, so wurde auf Grund der beobachteten thermischen Eigenschaften des benutzten Quecksilberthermometers die beobachtete Zeit dadurch korrigiert, dass die Zeit des „Nachhinkens" dieses Thermometers mit in Rechnung gezogen wurde. Diese Korrektur hat schon Th. W. Richards[3]) angewendet. Es wurde das zeitliche Nachhinken mehrerer Quecksilberthermometer dadurch bestimmt, dass sie in einem grossen Becherglase mit Wasser von 15° auf diese Temperatur eingestellt wurden. Dann wurden sie zur Zeit $t = 0$ in ein zweites Becherglas mit siedendem Wasser getaucht und energisch gerührt. Hatte der Quecksilberfaden

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 u. 56 (1904).

[2]) Julius Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 249 (1909).

[3]) Th. W. Richards, L. J. Henderson und G. S. Forbes, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 551 (1905).

eine bestimmte Höhe erreicht, nämlich 60°, 70° usw., so wurde die Sekundenuhr arretiert und die Zeit festgestellt. Es ergibt sich so eine Zeittemperaturkurve, wie sie Fig. 2 wiedergibt.

Der Verlauf dieser Kurven wechselt von Thermometer zu Thermometer, ist also individuell, ähnelt einander aber sehr. Versuche, diesen Zeitverlauf des Temperaturanstieges mathematisch zu verfolgen, hatten

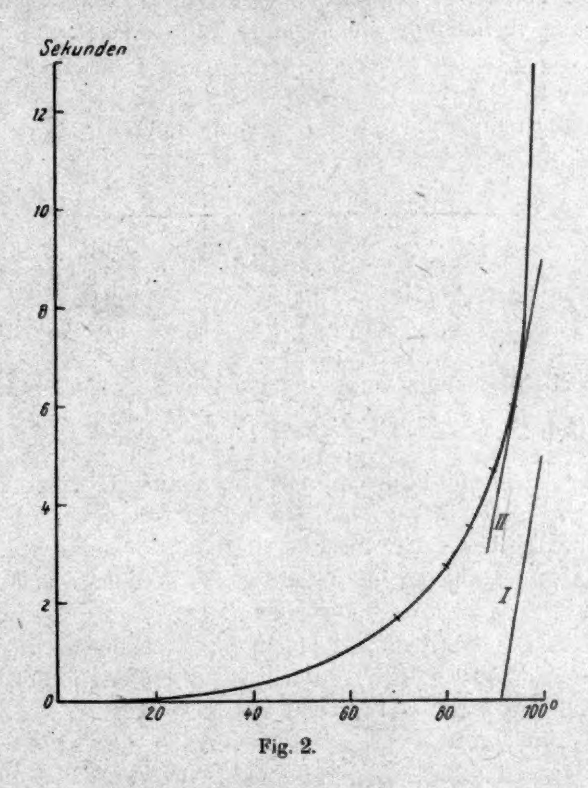


Fig. 2.

keinen vollen Erfolg. Wie sich durch Integration der leicht verständlichen Differentialgleichung

$$g \cdot c \cdot dx = \lambda \cdot f \cdot \frac{T - x}{d} dt \tag{10}$$

ergibt, wird

$$t = -\frac{g \cdot c \cdot d}{\lambda \cdot f} \cdot \ln \frac{T_1 - x}{T_1 - T_2} = A \cdot \ln \frac{T_1 - x}{T_1 - T_2}, \tag{11}$$

wenn T_1 und T_2 die konstanten Temperaturen der Thermostaten, x die beobachtete variabele Temperatur des Thermometers ist. Eine Aus-

wertung der Beobachtungen ergab indessen, dass die Konstante A sich nicht als konstant erwies. Sie wich aber um so weniger von einem Mittelwerte ab, je weniger Quecksilber in der Thermometerkugel vorhanden war. Bei den Richardsschen Beobachtungen z. B. über Beckmannsche Thermometer liess sich überhaupt keine auch nur annähernde Konstanz von A feststellen. Bei dem hier zu den kalorimetrischen Versuchen benutzten kleineren Thermometer war nur ein kleiner Gang vorhanden, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1.

Anfangstemperatur $T_2 = 15°$, Endtemperatur $T_1 = 100°$.

x	Zeit	A
70°	1·6 Sek.	— 3·54
80°	2·8 „	— 4·47
85°	3·6 „	— 4·77
90°	4·8 „	— 5·18
95°	6·0 „	— 4·87

Diese Nichtkonstanz von A ist wohl darauf zurückzuführen, dass in dem Ausdruck $A = -\frac{g \cdot c \cdot d}{\lambda \cdot f}$ auch g, die Quecksilbermenge, nicht konstant ist, sondern mit der Temperatur abnimmt. Dazu kommt noch die ungleichmässige Erwärmung des Innern der Quecksilberkugel. Je weniger Quecksilber darin vorhanden ist, desto kleiner müssen dann auch die Abweichungen von Gleichung (11) werden, was nach meinen Beobachtungen auch zuzutreffen scheint.

Da sich die in Frage stehenden Eigenschaften des Quecksilberthermometers demnach mathematisch nicht angreifen lassen, so wurde die Methode von Th. W. Richards zur Korrektur benutzt. Es wurde zuerst festgestellt, mit welcher Geschwindigkeit das Kupferkalorimeter in der Zeiteinheit seine Temperatur unter den angegebenen Verhältnissen $T_1 = 100°$ und $T_2 = 15°$ bei 500 g Wasserinhalt ändert. Eine Reihe von Versuchen ergab, dass die Temperatur im Innern des Kalorimeters, wenn es aus dem 15°-Thermostaten plötzlich in siedendes Wasser gesetzt und geschüttelt wird, in der Sekunde durchschnittlich um 1·8° steigt. Diese Geschwindigkeit der Temperaturänderung ist in Fig. 2 durch die Neigung der Geraden I dargestellt. Ziehen wir parallel zu I eine Tangente II an die Zeittemperaturkurve, so gibt uns der Berührungspunkt, 6·5 Sek. und 5°, an, wie weit unser Thermometer hinter dem Zustande im Innern des Kalorimeters zurückgeblieben ist.

Dass es zur Schlusszeit t 5° zu wenig anzeigte, liess sich mit Leichtigkeit dadurch feststellen, dass es, wenn das Kalorimeter zur Schlusszeit sofort aus dem siedenden Wasser herausgehoben wurde, noch um ungefähr 5—5·5° weiter stieg.

Es beträgt also die Zeitkorrektur 6·5 Sek., die von der beobachteten Zeit abgezogen werden müssen. Man kann natürlich statt dessen auch die fehlenden 5° in Korrektur bringen, jedoch ist dies umständlicher wie die Zeitkorrektur. Wurde das Kalorimeter mit 750 ccm Wasser gefüllt, so änderte sich die Zeit- und die Temperaturkorrektur nicht.

Bei den folgenden Versuchen ist das Mittel zwischen Anfangs- und Endtemperaturen im Kalorimeter 20°, 22·5° und 25°. Die Wärmeleitungskonstante λ des Wassers, deren Kenntnis zur Berechnung erforderlich ist, ist nicht allzu genau bekannt. Wir setzen sie als rundes Mittel aus verschiedenen Beobachtungen[1])

$$\text{bei } 20^\circ \text{ zu } \lambda = 0{\cdot}0013 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}$$

$$\text{„ } 22{\cdot}5^\circ \text{ „ } \lambda = 0{\cdot}0014$$

$$\text{„ } 25^\circ \text{ „ } \lambda = 0{\cdot}0015.$$

Bei der Berechnung der Oberfläche, durch welche die Wärme hindurchwandert, ist zu beachten, dass in einem kugelförmigen Gefäss von 1 l Inhalt 500 g Wasser eine Oberfläche von 241,8 cm² gegen den Thermostaten haben. Durch das Rühren und Schwenken wird diese Oberfläche jedoch etwas vergrössert, und wir setzen sie gleich 250 cm². Bei der Füllung des Kalorimeters mit 750 g Wasser wurde $f = 375$ cm² gesetzt.

Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt:

1. Mit 500 ccm Wasser. Die Anfangstemperatur im Kalorimeter betrug stets 15°. Die Erwärmung durch Eintauchen des Kalorimeters in siedendes Wasser von $T_1 = 100^\circ$ wurde bis 25°, 30° und 35° fortgesetzt. Die unkorrigierten Zeiten betrugen je im Mittel aus drei Versuchen 8·8, 10 und 11·6 Sek. Nach Abzug der Thermometerkorrektion von 6·5 Sek. ergaben sich dann die richtigen Erwärmungszeiten zu 2·3, 3·5 und 5·1 Sek. Durch Einsetzen in Gleichung (9) erhält man dann die Dicken der adhärierenden Wasserschichten zu

0·0060 cm 0·0063 cm 0·0072 cm.

Bei der Füllung des Kalorimeters mit 750 ccm Wasser wurden bei denselben Temperaturdifferenzen wie oben die Zeiten 9·2, 10·2 und 13·0 Sek., korrigiert also 2·7, 3·7 und 6·5 Sek. beobachtet. Daraus

[1]) Vgl. z. B. Winkelmann, Handbuch d. Physik, III, 516 u. f.

ergeben sich für die Dicke der adhärierenden Wasserschichten die Werte

0·00[illegible]0 cm   0·0067 cm   0·0091 cm.

Unter sich stimmen die Werte überraschend gut überein, doch dürften sie noch etwas zu gross sein, da wahrscheinlich die Zeitbestimmung einen Fehler enthält und zu lang ausgefallen ist. Setzt man nämlich das Kalorimeter in das siedende Wasser hinein, so beginnt nicht sofort die Erwärmung der im Innern befindlichen Wassermenge. Vielmehr brauchen die beiden adhärierenden Wasserschichten und die zwischen ihnen befindliche Metallschicht eine gewisse Zeit, bis sie selbst auf höhere Temperatur angekommen und imstande sind, Wärme an das Innere weiter abzugeben. Auch die Annahme über die Temperatur der adhärierenden Wasserschichten ist nicht völlig einwandfrei. Immerhin wird die Grössenordnung der Werte wohl richtig sein. Sie ist etwas grösser als die von Nernst-Brunner[1]) berechnete Zahl, und 8—10 Mal grösser als die von mir[2]) im System Kohlendioxyd-Wasser bestimmte. Das ist jedoch nicht weiter verwunderlich; denn die Dicken der adhärierenden Schichten sind veränderlich und hängen von äusseren Umständen ab. So wird zweifellos die Schicht an einer festen Wand stärker sein als an einer gasförmigen. Von starkem Einfluss wird ferner die Rührgeschwindigkeit sein.

Die im Vorherstehenden beschriebenen unvollkommenen Versuche sind als orientierende Versuche zu betrachten, deren Wiederholung und Vertiefung mit feineren Mitteln in grösserem Umfange wünschenswert ist. Als eine einfache und wohl auch recht genaue Methode bietet sich das Hindurchleiten von Wasser bestimmter Temperatur durch eine Metallröhre dar, die von aussen auf bestimmter Temperatur gehalten wird. Misst man dann die Temperatur und die Menge des hindurchgeflossenen Wassers, so sind bei bekannter Länge und bei bekanntem Durchmesser der Röhre sämtliche Daten zur Berechnung der Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschicht gegeben. Derartige Durchströmungsversuche hat L. Grätz[3]) zu anderen Zwecken angestellt. Er benutzte dabei eine fast kapillare Messingröhre von 0·06 cm innerem Durchmesser. Welchen Einfluss diese Grössenverhältnisse auf die Dicke der adhärierenden Wasserschicht ausüben, ist noch unbekannt. Trotzdem wollen wir einige der Grätzschen Versuche mit Wasser berechnen.

Es sei die Temperatur des in die Messingröhre von 98 mm Länge

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Julius Meyer, loc. cit.

[3]) Wied. Ann. **18**, 79 (1883); **25**, 337 (1885).

eintretenden Wassers T_1^0 und die Temperatur des die Röhre umspülenden Wassers T_4^0. Ferner sollen im stationären Zustande in t Sekunden G Gramm Wasser von der Temperatur U^0 ausfliessen, so dass die durch die Wand der Metallröhre hindurchgewanderte Wärmemenge $G(U - T_1)$ cal beträgt. Die Dicke der Röhrenwand betrug ungefähr 0·015 cm, und da die Wärmeleitungsfähigkeit des Messings ungefähr 170 Mal grösser ist als die des Wassers, so kann der Einfluss der Röhrenwand gegenüber der adhärierenden Flüssigkeitsschicht wie vorhin vernachlässigt werden. Die Fläche der Wasserschicht, durch welche die Wärme hindurchwandern muss, um das hindurchströmende Wasser zu erwärmen, setzen wir gleich $F = 2\pi R \cdot L$.

Da sich das durch die Röhre hindurchströmende Wasser von T_1^0 allmählich auf U^0 erwärmt, so haben wir zwischen der Aussenseite der Röhre und der im Innern befindlichen Flüssigkeit kein konstantes Temperaturgefälle. Wir begehen aber, wenn T_1 und U von T_4 genügenden Abstand haben, keinen erheblichen Fehler, wenn wir das Temperaturgefälle gleich $T_4 - \frac{T_1 + U}{2} = T_4 - T'$ setzen. Dann ist die in das Innere der Röhre gewanderte Wärmemenge gleich

$$Q = \lambda \cdot t \cdot \frac{T_4 - T'}{2d} \cdot F = G(U - T_1).$$

L. Grätz gibt die Zeit t bei seinen Versuchen nicht an. Sie lässt sich jedoch mit Hilfe der Poiseuilleschen Formel eliminieren, da

$$G = t \cdot k \frac{H \cdot (R - d)^4}{L}$$

ist. $R - d$ können wir, da d gegen R klein ist, gleich R setzen, und erhalten dann schliesslich

$$d = \lambda \cdot \frac{T_4 - T'}{U - T_1} \cdot \frac{\pi \cdot L^2}{k \cdot H \cdot R^3},$$

wo k eine von der Temperatur abhängige Konstante und H der Druck in mm ist, unter dem das durchfliessende Wasser steht.

Tabelle 2.

H	T_1	T_4	U	T'	k	d
170 mm	9·43	42·92	18·59	30·75	4000	0·0043 cm
500 „	9·5	27·02	19·88	23·45	4000	0·0033 „
710 „	9·58	26·88	21·32	24·10	4000	0·0031 „
710 „	9·58	34·72	26·53	30·62	4800	0·0029 „
710 „	9·6	39·24	29·20	34·22	5500	0·0018 „

In vorstehender Tabelle sind einige der Versuche L. Grätz wiedergegeben. k ist von mir schätzungsweise hinzugefügt.

L. Grätz beobachtete, dass sich an der Aussenseite der Messingröhre stagnierende Wasserschichten von anderer Temperatur ausbildeten und entfernte diese deshalb ständig mit Hilfe eines Pinsels. Auf diese Weise wird die äussere adhärierende Wasserschicht fortwährend beseitigt und wir messen nur die Dicke der an der Innenwand befindlichen Flüssigkeitsschicht, so dass

$$d = 2 \cdot \lambda \frac{T_4 - T'}{U - T_1} \cdot \frac{\pi \cdot L^2}{k \cdot H \cdot R^3}$$

wird. Auf diese Weise erhalten wir die in der Tabelle 2 unter d angegebenen Zahlen. Wie man sieht, ist die Dicke d um so grösser, je geringer der Überdruck H und damit auch die Geschwindigkeit des durchströmenden Wassers ist. Ferner nimmt die Dicke bei gleicher Geschwindigkeit mit steigender Temperatur beträchtlich ab. Im übrigen sind diese Werte nicht unbeträchtlich kleiner, als die auf andere Weise bestimmten. Worauf dies zurückzuführen ist, vermag ich noch nicht anzugeben.

Zusammenfassung.

An festen Körpern, die in Flüssigkeiten eintauchen, bilden sich adhärierende Flüssigkeitsschichten, welche den Durchgang der Wärme um so mehr erschweren, je dicker sie sind. Wenn das Wärmeleitvermögen der Flüssigkeiten bekannt ist, lässt sich unter gewissen Versuchsbedingungen die Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschicht aus der Menge der hindurchgegangenen Wärme berechnen. Es werden die Formeln hierfür entwickelt. Aus einigen Versuchen, bei denen Wärme durch ein Kupferblech in Wasser hineindrang, konnte die Dicke der adhärierenden Schicht aus dem Temperaturanstieg zu 0·006–0·009 mm berechnet werden. Die Durchrechnung einiger Strömungsversuche von Grätz führte zu Werten, die zwischen 0·0018 und 0·0043 cm lagen. Die Dicke der adhärierenden Schicht in den durchströmten Röhren ist um so geringer, je schneller die Flüssigkeit hindurchströmt.

Die vorstehende Untersuchung wurde in den Jahren 1909 und 1910 ausgeführt, ist aber infolge äusserer ungünstiger Umstände bis heute liegen geblieben.

Breslau, August 1920.

Thermodynamik der Mischungen.

Vierter Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen 11. 8. 20.)

Zur Theorie der Gasentartung.

Bei seiner allgemeinen Behandlung des Problems der Gasentartung — wir sehen hier von der quantentheoretischen Begründung dieser Erscheinung ab — geht Nernst[1]) von den beiden folgenden Grundannahmen aus:

„1. Jedes Gas, das wir bei konstantem Volumen unter Ausschluss von Kondensation abkühlen, gelangt schliesslich in einen Zustand von verschwindend kleiner Wärmekapazität,

2. Der Abfall der spezifischen Wärme einer gegebenen Gasmasse erfolgt um so früher, je grösser ihre Dichte ist".

Wir wollen im folgenden nachweisen, dass die zweite Nernstsche Grundannahme eine Folge der ersten ist. Gleichzeitig wollen wir aber auf Grund der Betrachtung einer Reihe von Kreisprozessen einige neue, entartete Gase betreffende Beziehungen ableiten.

Zunächst ist es ohne weiteres klar, dass die Entropie einer Gasmasse bei konstantem Volumen

$$S_v = \int_0^T \frac{C_v}{T} \, dT$$

[1]) Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1918, S. 157.

ist, während deren Entropie bei konstantem Druck den Wert

$$S_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \tag{1}$$

besitzt, worin C_v und C_p die Wärmekapazitäten der Gasmasse bei konstantem Volumen bzw. Druck bedeuten.

1. Kreisprozess.

Unsere Gasmasse werde bei konstantem Volumen v_2 vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T erwärmt. Die entsprechende Energiezunahme ist

$$\int_0^T C_{v_2} dT.$$

Bei der Temperatur T gehorche das Gas den Gasgrenzgesetzen. Bei dieser Temperatur bringen wir es auf das grössere Volumen $v_1 (v_1 > v_2)$. Hierbei findet keine Energieänderung statt. Bei konstantem Volumen v_1 werde es jetzt auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt. Der dadurch verursachte Energieverlust beträgt

$$\int_0^T C_{v_1} dT.$$

Endlich werde die Gasmasse beim absoluten Nullpunkt auf das ursprüngliche Volumen v_2 gebracht. Die Energieänderung ist

$$\left[\int_{v_2}^{v_1} p\, dv\right]_{T=0}.$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik muss nun sein:

$$\left[\int_{v_2}^{v_1} p\, dv\right]_{T=0} = \int_0^T (C_{v_1} - C_{v_2})\, dT. \tag{2}$$

2. Kreisprozess.

Wir erwärmen unsere Gasmasse beim Volumen v_2 vom absoluten Nullpunkt bis T. Die damit verbundene Entropiezunahme ist

$$\int_0^T \frac{C_{v_2}}{T} dT.$$

Sodann dehnen wir sie bei konstanter Temperatur T bis zum Volumen v_1 auf reversible Weise aus. Unter der Voraussetzung, dass das Gas bei diesem Prozess den Grenzgesetzen folgt, wird die entsprechende Entropieänderung

$$S_{v_1} - S_{v_2} = R \ln \frac{v_1}{v_2} \,.$$

Nun kühlen wir das Gas beim Volumen v_1 bis zum absoluten Nullpunkt ab. Entropieabnahme:

$$\int_0^T \frac{C_{v_1}}{T} \, dT.$$

Schliesslich komprimieren wir die Gasmasse beim Nullpunkt auf das Volumen v_2. Dabei findet keine Entropieänderung statt.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss nun sein:

$$\int_0^T \frac{1}{T} (C_{v_1} - C_{v_2}) \, dT = R \ln \frac{v_1}{v_2} \,. \tag{3}$$

Hieraus folgt aber, da die rechte Seite dieser Gleichung notwendig positiv ist ($v_1 > v_2$), dass

$$C_{v_1} > C_{v_2}$$

ist. Diese Ungleichung zieht aber die zweite Nernstsche Grundannahme als Folge nach sich.

3. Kreisprozess.

Eine entartete Gasmasse werde bei dem konstanten Druck p_2 vom absoluten Nullpunkt auf die Temperatur T erwärmt, wo sie den Gasgesetzen gehorche. Die entsprechende Energieänderung ist

$$\int_0^T C_{p_2} \, dT - p_2 (V_2 - v_2),$$

worin V_2 das Volumen der Gasmasse unter dem Drucke p_2 und bei der Temperatur T, v_2 deren Volumen unter dem gleichen Druck, aber beim absoluten Nullpunkt bezeichnen.

Wir bringen sodann das Gas bei festgehaltener Temperatur auf den kleineren Druck p_1. Die Energieänderung ist hierbei Null, da der Energieinhalt eines idealen Gases bei konstanter Temperatur unabhängig ist vom Volumen.

Jetzt kühlen wir die Gasmasse unter dem Drucke p_1 bis zum absoluten Nullpunkt ab. Die entsprechende Energieabnahme hat den Wert

$$\int_0^T C_{p_1} dT - p_1 (V_1 - v_1).$$

V_1 bedeutet das Volumen der Gasmasse unter dem Drucke p_1 und bei der Temperatur T, v_2 deren Volumen nnter dem Drucke p_1 und beim absoluten Nullpunkt.

Schliesslich reduzieren wir beim absoluten Nullpunkt das Volumen v_1 auf das Volumen v_2. Energieänderung:

$$\left[\int_{v_2}^{v_1} p\,dv\right]_{T=0}.$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist nun

$$\int_0^T (C_{p_1} - C_{p_2}) dT = p_2 v_2 - p_1 v_1 + \left[\int_{v_2}^{v_1} p\,dv\right]_{T=0}, \tag{4}$$

da

$$p_2 V_2 = p_1 V_1 = RT$$

ist. Weiterhin haben wir

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 - \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{p_1}^{p_2} v\,dp,$$

somit wird

$$\int_0^T (C_{p_1} - C_{p_2}) dT = \left[\int_{p_1}^{p_2} v\,dp\right]_{T=0}.$$

Aus (2) und (4) folgt:

$$\int_0^T [(C_{p_1} - C_{v_1}) - (C_{p_2} - C_{v_2})]\, dT = [p_1 v_1 - p_2 v_2]_{T=0}.$$

4. Kreisprozess.

Beziehen wir den dritten Kreisprozess auf die Entropie statt auf die Energie, so erhalten wir

$$\int_0^T \frac{1}{T} (C_{p_1} - C_{p_2}) dT = R \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{5}$$

Aus (3) und (5) folgt, da

$$R \ln \frac{v_1}{v_2} = R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

ist,

$$\int_0^T \frac{1}{T}(C_{v_1} - C_{v_2})\, dT = \int_0^T \frac{1}{T}(C_{p_1} - C_{p_2})\, dT = R \ln \frac{v_1}{v_2}\,.$$

Es ist somit auch

$$C_{p_1} > C_{p_2}\,,$$

in Worten: Im Entartungsgebiet ist für gleiche Temperaturen die Wärmekapazität und somit auch die spezifische Wärme bei konstantem Druck eines Gases um so grösser, je kleiner der Druck ist, unter dem das Gas steht.

Auf Grund der Beziehung (1) wird das molekulare thermodynamische Potential φ_g eines Gases, möge es sich im Entartungs-, im idealen oder im nichtidealen Gebiet befinden, wenn wir berücksichtigen, dass

$$u_g + p v_g = \int_0^T c_p\, dT + k$$

ist,

$$\varphi_g = \int_0^T c_p\, dT - T \int_0^T \frac{1}{T} c_p\, dT + k,$$

worin c_p die Molekularwärme des Gases bezeichnet.

Wir wollen diese Beziehung auf den besonderen Fall eines Stoffes anwenden, dessen Dampf sich im Gleichgewicht mit der flüssigen oder festen Phase befindet. Das Gesamtpotential des Systems lautet dann

$$\Phi = n' \left[\int_0^T c_p'\, dT - T \int_0^T \frac{1}{T} c_p'\, dT + k'\right]$$

$$+ n'' \left[\int_0^T c_p''\, dT - T \int_0^T \frac{1}{T} c_p''\, dT + k''\right],$$

worin sich der einfache Akzent auf die Dampfphase, der doppelte dagegen auf die flüssige bezieht. Man erhält daraus die Gleichgewichtsbedingung

$$r = T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p dT,$$

wenn man bedenkt, dass der Ausdruck

$$\int_0^T c'_p\, dT + k' - \int_0^T c''_p\, dT - k''$$

gleich der molekularen Verdampfungswärme r des Stoffes und

$$c''_p - c'_p = \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p$$

ist.

Wir erhalten demnach für das Gleichgewicht dampfförmig-flüssig oder dampfförmig-fest eine Beziehung, die analog der von Planck für das Gleichgewicht flüssig-fest oder fest-fest erhaltenen Formel ist.

Systeme, die eine den Gasgrenzgesetzen nicht gehorchende Dampfphase enthalten.

Wir haben im Laufe dieser Untersuchungen lediglich Systeme betrachtet, die entweder ausschliesslich aus kondensierten Phasen bestehen oder aber eine Gasphase enthalten, die den Gasgesetzen streng folgt. Wir haben ferner gesehen, dass die Gleichgewichtsbedingungen derartiger Systeme ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Zustandsgleichungen aufgestellt und der experimentellen Prüfung zugänglich gemacht werden können. Wir können den Fortschritt, den unsere Theorie gegenüber früheren Versuchen[1], eine Thermodynamik der Mischungen zu entwickeln, darstellt, geradezu dadurch kennzeichnen, dass wir die Benutzung irgendeiner, mehr oder minder grosse Unsicherheiten und kaum zu umgehende Vernachlässigungen in die Rechnung einführenden Zustandsgleichung vermieden, und an deren Stelle eine Grösse verwendet haben, die der direkten experimentellen Messung leicht zugänglich ist, nämlich die Mischungswärme. Im Ersatz einer zweifelhaften Zustandsgleichung durch die genau ermittelbare Mischungswärme liegt also im wesentlichen der Vorzug der neuen Theorie begründet.

Bei Systemen, die eine den Gasgrenzgesetzen nicht folgende Dampfphase enthalten — dieser Fall ist, wie gesagt, noch nicht in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen worden — können wir aber von der Benutzung einer Zustandsgleichung kaum absehen. Statt indessen

[1]) Hier sind in erster Linie van der Waals' bedeutende Arbeiten auf dem Gebiete der binären Gemische zu erwähnen. Erst vor kurzem und bereits nach Ausarbeitung meiner Theorie nahm ich davon genauere Kenntnis. Aus diesem Grunde habe ich die Untersuchungen dieses Forschers in den früheren Teilen meiner Arbeit nicht erwähnen können (siehe die erste Anmerkung zum zweiten Teil).

die van der Waalssche Zustandsgleichung für binäre Gemische zu verwenden, werden wir zunächst mit der Benutzung der van der Waalsschen Gleichung für reine Stoffe auskommen.

Das System:	n'_1, n'_2 Ideale physikalische Mischung; flüssig.	n''_1, n''_2 Ideale physikalische Dampfphase, die den Gasgesetzen nicht gehorcht.

Sind p und T Druck und Temperatur des Systems und bezeichnen $\varphi'_1(p, T)$ und $\varphi'_2(p, T)$ die molekularen thermodynamischen Potentiale der reinen, im flüssigen stabilen oder metastabilen Zustand befindlichen Komponenten der kondensierten Phase, $\varphi''_1(p, T)$ und $\varphi''_2(p, T)$ die entsprechenden Grössen der reinen, im dampfförmigen stabilen oder metastabilen Zustand befindlichen Komponenten der Dampfphase, so lauten die thermodynamischen Potentiale Φ' und Φ'' der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase, wie folgt:

$$\Phi' = n'_1\varphi'_1(p, T) + n'_2\varphi'_2(p, T) + RT(n'_1 \ln c'_1 + n'_2 \ln c'_2) \tag{6}$$

und

$$\Phi'' = n''_1\varphi''_1(p, T) + n''_2\varphi''_2(p, T) + RT(n''_1 \ln c''_1 + n''_2 \ln c''_2). \tag{7}$$

Die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase der reinen Komponenten bei der Temperatur T, sind andererseits, wenn P_1 und P_2 die Dampfdrucke im Gleichgewichtszustande bedeuten,

$$\varphi'_1(P_1, T) = \varphi''_1(P_1, T) \tag{8}$$

und

$$\varphi'_2(P_2, T) = \varphi''_2(P_2, T). \tag{9}$$

Da nun die Identitäten bestehen:

$$\varphi'_1(p, T) = \varphi'_1(P_1, T) + \int_{P_1}^{p} v'_1\, dp$$

$$\varphi'_2(p, T) = \varphi'_2(P_2, T) + \int_{P_2}^{p} v'_2\, dp$$

$$\varphi''_1(p, T) = \varphi''_1(P_1, T) + \int_{P_1}^{p} v''_1\, dp$$

$$\varphi''_2(p, T) = \varphi''_2(P_2, T) + \int_{P_2}^{p} v''_2\, dp,$$

worin v'_1, v'_2 und v''_1, v''_2 die Molekularvolumina der reinen Stoffe im flüssigen bzw. dampfförmigen Zustand bezeichnen, so gehen (6) und (7) über in:

$$\Phi' = n'_1 \left[\varphi'_1(P_1, T) + \int_{P_1}^{p} v'_1 \, dp \right] + n'_2 \left[\varphi'_2(P_2, T) + \int_{P_2}^{p} v'_2 \, dp \right] + RT(n'_1 \ln c'_1 + n'_2 \ln c'_2)$$

und

$$\Phi'' = n''_1 \left[\varphi''_1(P_1, T) + \int_{P_1}^{p} v''_1 \, dp \right] + n''_2 \left[\varphi''_2(P_2, T) + \int_{P_2}^{p} v''_2 \, dp \right] + RT(n''_1 \ln c''_1 + n''_2 \ln c''_2).$$

Hieraus ergeben sich leicht die Gleichgewichtsbedingungen unseres Systems. Mit Rücksicht auf (8) und (9) lauten sie:

$$\int_{P_1}^{p} (v''_1 - v'_1) \, dp = RT \ln \frac{c'_1}{c''_1} \tag{10}$$

und

$$\int_{P_2}^{p} (v''_2 - v'_2) \, dp = RT \ln \frac{c'_2}{c''_2}. \tag{11}$$

Aus diesen Formeln lassen sich leicht die Beziehungen gewinnen, die wir früher für den Fall ableiteten, dass die Dampfphase des Systems den Gasgesetzen gehorchte. Unter dieser Voraussetzung sind nämlich v''_1 und v''_2 gross gegen v'_1 und v'_2, und es können somit diese Grössen vernachlässigt werden. Es wird also

$$\int_{P_1}^{p} v''_1 \, dp = RT \ln \frac{c'_1}{c''_1}$$

und

$$\int_{P_2}^{p} v''_2 \, dp = RT \ln \frac{c'_2}{c''_2}.$$

Da ferner

$$v''_1 = v''_2 = \frac{RT}{p}$$

gesetzt werden darf, so wird weiterhin

$$p c''_1 = P_1 c'_1$$

und

$$p c''_2 = P_2 c'_2$$

oder, mit Rücksicht darauf, dass die Produkte pc_1'' und pc_2'' die partiellen Dampfdrucke p_1 und p_2 der Komponenten in der Dampfphase darstellen,

$$p_1 = P_1 c_1'$$

und

$$p_2 = P_2 c_2',$$

Beziehungen, die, wie zu erwarten, mit den früher abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen identisch sind.

Wir kehren zu den Formeln (10) und (11) zurück und wollen dieselben noch etwas umformen. Durch partielle Integration findet man

$$\int_{P_1}^{p} v_1' dp = pv_1' - P_1 V_1' - \int_{V_1'}^{v_1'} p\,dv$$

und

$$\int_{P_1}^{p} v_1'' dp = pv_1'' - P_1 V_1'' - \int_{V_1''}^{v_1''} p\,dv,$$

worin V_1' und V_1'' die Molekularvolumina der reinen Komponente 1 im Gleichgewichtszustande flüssig-dampfförmig bedeuten. Führen wir diese Ausdrücke in (10) ein, so wird

$$p(v_1'' - v_1') - P_1(V_1'' - V_1') + \int_{V_1'}^{v_1'} p\,dv - \int_{V_1''}^{v_1''} p\,dv = RT \ln \frac{c_1'}{c_1''}$$

oder mit Rücksicht auf die Maxwellsche Beziehung:

$$P_1(V_1'' - V_1') = \int_{V_1'}^{V_1''} p\,dv,$$

$$p(v_1'' - v_1') - \int_{v_1'}^{V_1'} p\,dv - \int_{V_1'}^{V_1''} p\,dv - \int_{V_1''}^{v_1''} p\,dv = RT \ln \frac{c_1'}{c_1''}$$

oder endlich

$$p(v_1'' - v_1') - \int_{v_1'}^{v_1''} p\,dv = RT \ln \frac{c_1'}{c_1''}. \tag{12}$$

Auf analoge Weise findet man

$$p(v_2'' - v_2') - \int_{v_2'}^{v_2''} p\,dv = RT \ln \frac{c_2'}{c_2''}. \tag{13}$$

Für $n_2' = n_2'' = 0$ bzw. $n_1' = n_1'' = 0$ gehen diese Formeln, wie es der Fall sein muss, in die **Maxwellsche** Beziehung über.

Die Verwertung der Gleichgewichtsbedingungen (12) und (13) setzt die Kenntnis der Zustandsgleichung der reinen Komponenten 1 und 2 voraus. Unter Benutzung der **van der Waalsschen** Zustandsgleichung gehen sie über in:

$$p(v_1'' - v_1') + a_1\left(\frac{1}{v_1'} - \frac{1}{v_1''}\right) - RT \ln \frac{v_1'' - b_1}{v_1' - b_1} = RT \ln \frac{c_1'}{c_1''}$$

und

$$p(v_2'' - v_2') + a_2\left(\frac{1}{v_2'} - \frac{1}{v_2''}\right) - RT \ln \frac{v_2'' - b_2}{v_2' - b_2} = RT \ln \frac{c_2'}{c_2''},$$

die für $n_2' = n_2'' = 0$ bzw. $n_1' = n_1'' = 0$ die bekannten Gleichungen ergeben:

$$r_1 = p(V_1'' - V_1') + a_1\left(\frac{1}{V_1'} - \frac{1}{V_1''}\right) = RT \ln \frac{V_1'' - b_1}{V_1' - b_1}$$

und

$$r_2 = p(V_2'' - V_1') + a_2\left(\frac{1}{V_2'} - \frac{1}{V_2''}\right) = RT \ln \frac{V_2'' - b_2}{V_2' - b_2},$$

worin r_1 und r_2 die molekularen Verdampfungswärmen der reinen Stoffe 1 und 2 bedeuten. —

Dieser Abschnitt wird in einem der nächsten Teile dieser Arbeit fortgesetzt werden.

Methoden zur Bestimmung des Dampfdrucks fester Stoffe.

Die folgenden Methoden beruhen auf der Tatsache, dass das thermodynamische Potential eines flüssigen oder festen Stoffes bei relativ niedrigen Drucken als vom Druck unabhängig anzusehen ist. Wir haben die Richtigkeit dieser Auffassung im ersten und zweiten Teil auf mehrfache Weise begründet.

1. Methode.

Diese Methode hat die im ersten Teil dieser Arbeit abgeleitete Beziehung (42) zur Grundlage. Mit etwas veränderter Bezeichnung und ein kleines Versehen berichtigend lautet sie

$$P = \pi e^{\frac{w}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T} dT}, \tag{14}$$

worin w die metastabile Schmelzwärme des festen Stoffes, dessen

Dampfdruck π bei der Temperatur T bestimmt werden soll, bei ebendieser Temperatur bezeichnet. P stellt den zugehörigen Dampfdruck des im metastabilen flüssigen Zustand befindlichen Stoffes dar. P ist stets grösser als π und darum meist der experimentellen Bestimmung viel leichter zugänglich als die letztere Grösse.

Wir können übrigens obige Gleichung auch aus einer der beiden später folgenden Formeln (17) oder (18) ableiten, indem wir darin die Werte für die molekularen thermodynamischen Potentiale (φ_l) und (φ_s) einführen. Letztere sind nämlich, wie schon so oft dargelegt, bei relativ niedrigen Drucken identisch mit den molekularen Potentialen der mit der flüssigen bzw. festen Phase in Gleichgewicht befindlichen Dämpfe.

Ist w innerhalb des in Frage kommenden Temperaturintervalls konstant, so wird

$$\frac{w}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T} dT = \frac{w_0(T_0 - T)}{RT_0 T}$$

und somit

$$\pi = P \cdot e^{-\frac{w_0(T_0 - T)}{RT_0 T}}. \tag{15}$$

Kennen wir also die Schmelztemperatur T_0 und die Schmelzwärme w_0 des festen Stoffes, sowie dessen Dampfdruck P in verflüssigtem Zustande und bei der Temperatur T, so können wir auf Grund obiger Formel den Dampfdruck π bei derselben Temperatur T unmittelbar berechnen.

Ist w nicht konstant, lässt sich aber dessen Temperaturabhängigkeit durch die Beziehung

$$w = w_0 + (s_s - s_l)(T_0 - T)$$

darstellen, so wird

$$\pi = Pe^{-\frac{s_s - s_l}{R}\ln\frac{T}{T_0} - \frac{[w_0 + (s_s - s_l)T_0](T_0 - T)}{RT_0 T}}.$$

Lässt sich weiterhin die Schmelzwärme w nur durch eine allgemeinere Beziehung von der Form

$$w = w_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3 \tag{16}$$

darstellen, worin w_0 etwa die gewöhnliche Schmelzwärme des festen Stoffes und t die Temperaturdifferenz $T_0 - T$ bezeichnen — es bedeuten dann T_0 die Schmelztemperatur und T die Temperatur des festen Stoffes, bei welcher der Dampfdruck π bestimmt werden soll (offenbar ist $T_0 > T$) —, so wird

$$\frac{1}{R}\int_{T_0}^{T}\frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T}dT = -\frac{1}{R}(\alpha_1 + 2\alpha_2 T_0 + 3\alpha_3 T_0^2)\ln\frac{T}{T_0}$$
$$-\frac{1}{R}(2\alpha_2 + 6\alpha_3 T_0)(T_0 - T) + \frac{1}{R}\frac{3\alpha_3}{2}(T_0^2 - T^2).$$

Nun können wir das Integral der Formel (14) als die Summe der beiden folgenden Integrale schreiben

$$\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T}dT = \int_0^{T_0}\frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T}dT + \int_{T_0}^{T}\frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T}dT.$$

Setzen wir noch mit Planck

$$\frac{1}{R}\int_0^{T_0}\frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T}dT = \frac{w_0}{RT_0},$$

so wird schliesslich

$$\pi = P\left(\frac{T}{T_0}\right)^{-\frac{1}{R}(\alpha_1 + 2\alpha_2 T_0 + 3\alpha_3 T_0^2)} \cdot e^{-\frac{1}{R}\left[\frac{w}{T} - \frac{w_0}{T_0} + (2\alpha_2 + 6\alpha_3 T_0)(T_0 - T) - \frac{3}{2}\alpha_3(T_0^2 - T^2)\right]},$$

wobei die Konstanten α_1, α_2 und α_3 positive oder negative Grössen sind und w die metastabile Schmelzwärme bei der Temperatur T bezeichnet, für die man auch in obige Formel den Ausdruck (16) einführen kann.

Kennt man endlich w in der ganz allgemeinen Form (44) des ersten Teils, so wird

$$\pi = Pe^{-\frac{1}{R}\left[\frac{a_1}{T} + a_2 T + \frac{1}{2}a_3 T^2 + \frac{1}{3}a_4 T^3 + \cdots\right]}.$$

Diese Methode der Dampfdruckbestimmung dürfte fast stets angewandt werden können, da sie lediglich von der Realisierung des metastabilen flüssigen Zustandes abhängt, der dank den Forschungen Tammanns und anderer bei vielen Substanzen sehr weit verfolgt werden kann.

2. Methode.

Die soeben behandelte Methode benutzt lediglich Grössen, die sich auf das Verhalten eines reinen Stoffes beziehen. Beim folgenden Verfahren kommen dagegen Systeme in Betracht, die aus zwei Komponenten gebildet sind.

Es sei das System

n'_1, n'_2 Ideale physikalische Mischung flüssig	n_1 fest

gegeben. Das thermodynamische Potential der flüssigen Phase ist

$$\Phi' = n'_1(\varphi_l)_1 + n'_2(\varphi_l)_2 + RT(n'_1 \ln c'_1 + n'_2 \ln c'_2)$$

und das der festen Phase

$$\Phi = n_1(\varphi_s)_1 .$$

Auf Grund der Tatsache, dass das thermodynamische Potential kondensierter Stoffe bei niedrigen Drucken unabhängig ist vom Druck, werden

$$\Phi' = -n'_1\left[T\left((c_v)_1 \ln T + R \ln \frac{T}{P_1} - (c_v)_1 - R + k_1\right) - e_1\right]$$
$$-n'_2\left[T\left((c_v)_2 \ln T + R \ln \frac{T}{P_2} - (c_v)_2 - R + k_2\right) - e_2\right]$$
$$+ RT(n'_1 \ln c'_1 + n'_2 \ln c'_2)$$

und

$$\Phi = -n_1\left[T\left((c_v)_1 \ln T + R \ln \frac{T}{\pi_1} - (c_v)_1 - R + k_1\right) - e_1\right]$$

und somit erhält die Gleichgewichtsbedingung die einfache und bemerkenswerte Form

$$P_1 c'_1 = \pi_1$$

oder, wenn wir Akzent und Indizes weglassen,

$$P \cdot c = \pi ,$$

worin π und P, wie früher, die Dampfdrucke des die feste Phase bildenden Stoffes in stabilem festem und in metastabilem flüssigem Zustand bei der Temperatur T und c dessen molekulare Konzentration in der Lösung bezeichnen. Kennen wir also den metastabilen Druck P eines festen Stoffes im verflüssigten Zustand für die in Betracht kommenden Temperaturen und ebenso dessen Sättigungskonzentrationen in einer idealen physikalischen Lösung, so können wir die Dampfdrucke π des festen Stoffes für jene Temperaturen unmittelbar berechnen.

Die letzte Formel hätten wir auch durch Verbindung der Beziehung (14) dieses Abschnittes mit der Formel (43) des ersten Teiles erhalten können.

Diese Methode ist, wie mir scheint, von recht allgemeiner Anwendbarkeit, da es wohl fast stets gelingen dürfte, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, das mit dem zu untersuchenden festen Stoff eine

ideale physikalische Mischung liefert. Als Kriterium der Idealität der zu verwendenden physikalischen Mischung kann die schon früher besprochene Eigenschaft benutzt werden, wonach die Lösungswärme des betreffenden festen Stoffes im angewandten Lösungsmittel identisch mit dessen metastabiler Schmelzwärme sein muss.

3. Methode.

Bildet die Lösung des festen Stoffes eine nichtideale physikalische Mischung, so lautet die Gleichgewichtsbedingung Lösung—fester Stoff, wie folgt:

$$(\varphi_l)_1 + \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + RT \ln c_1' = (\varphi_s)_1$$

oder, mit Rücksicht auf den Wert von $\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'}$ für die Vermischung zweier flüssiger Stoffe, nämlich des gewählten Lösungsmittels und des verflüssigten festen Stoffes,

$$RT \ln P_1 + A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + A_3 c_2'^4 + \cdots + RT \ln c_1' = RT \ln \pi_1.$$

Es wird somit der Dampfdruck des festen Stoffes

$$\pi_1 = P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + A_3 c_2'^4 + \cdots]}.$$

Die Konstanten $A_1, A_2, A_3 \cdots$ sind Temperaturfunktionen, die aus der Mischungswärme der Komponenten im flüssigen Zustand nach früher abgeleiteten Beziehungen zu ermitteln sind.

Die gegenwärtige Methode wird man ihrer Kompliziertheit halber nur in Ausnahmefällen anwenden. Weit empfehlenswerter ist eine der vorhergehenden Verfahrungsweisen.

Schmelz- und Löslichkeitskurven.

Das System:	n_1, n_2 Ideale physikalische Mischung flüssig	n_1' fest

Die Komponenten 1 und 2, durch deren Vermischung die flüssige Phase entsteht, mögen im isolierten Zustand als flüssig vorausgesetzt werden. Der allgemeineren Behandlung wegen sollen die beiden als Ausgangsstoffe zur Bildung der flüssigen Mischung dienenden Flüssigkeiten unter dem Druck p und bei der Temperatur T des Systems sich in metastabilem Zustand befinden. Die molekularen thermodynamischen

Potentiale der Komponenten 1 und 2 seien dann $(\varphi_l)_1$ und $(\varphi_l)_2$. Im entsprechenden stabilen festen Zustand, also unter demselben Druck p und bei derselben Temperatur T seien die molekularen Potentiale $(\varphi_s)_1$ und $(\varphi_s)_2$. Wir wollen zunächst die Differenzen $(\varphi_l)_1 - (\varphi_s)_1$ und $(\varphi_l)_2 - (\varphi_s)_2$ bestimmen. Nach der Definition des Potentials ist

$$(\varphi_l) = (u_l) + p(v_l) - T(s_l)$$

und

$$(\varphi_s) = (u_s) + p(v_s) - T(s_s).$$

Durch Subtraktion findet man

$$(\varphi_l) - (\varphi_s) = (u_l) + p(v_l) - (u_s) - p(v_s) - T(s_l) + T(s_s)$$

oder, wenn wir bedenken, dass

$$(u_l) + p(v_l) - (u_s) - p(v_s) = r$$

die Energiemenge bezeichnet, die wir dem Stoff in festem Zustand zuführen müssen, um ihn bei konstantem Druck p und bei konstanter Temperatur T in den flüssigen Zustand überzuführen, und dass nach Planck

$$-T(s_l) + T(s_s) = -T\int_0^T \frac{1}{T}(c_l)\,dT + T\int_0^T \frac{1}{T}(c_s)\,dT = -T\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p dT$$

ist, so wird

$$(\varphi_l)_1 - (\varphi_s)_1 = r_1 - T\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT \tag{17}$$

und

$$(\varphi_l)_2 - (\varphi_s)_2 = r_2 - T\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r_2}{\partial T}\right)_p dT. \tag{18}$$

Das thermodynamische Potential der flüssigen Phase ist nun

$$\Phi = n_1(\varphi_l)_1 + n_2(\varphi_l)_2 + RT(n_1 \ln c_1 + n_2 \ln c_2)$$

und das der festen

$$\Phi' = n_1'(\varphi_s)_1$$

oder, mit Rücksicht auf (17),

$$\Phi' = n_1'\left[(\varphi_l)_1 - r_1 + T\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT\right].$$

Führen wir diese Werte in die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \frac{\partial \Phi'}{\partial n_1'}$$

ein, so bekommen wir

$$RT \ln c_1 = -r_1 + T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT \tag{19}$$

eine mit dem Ausdruck (43) des ersten Teiles identische Beziehung.

Auf Grund der Planckschen Beziehung für reine Stoffe

$$r = T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p dT$$

kann die metastabile Schmelzwärme r_1 bei konstantem Druck bis zum absoluten Nullpunkt hinab nicht von der Temperatur unabhängig sein. Wie wir wissen, liegt das Gebiet stärkster Temperaturabhängigkeit in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Andererseits lehrt die Erfahrung, dass es Temperaturintervalle gibt, wo sich die Schmelzwärme konstant erhält oder der Temperatur annähernd proportional ist. Daraus folgt, dass in vielen Fällen die metastabile Schmelzwärme folgendes Verhalten zeigen dürfte. Vom Nullpunkt bis zu einer bestimmten Temperatur T_u ist sie eine komplizierte Temperaturfunktion, um von dieser Temperatur ab, innerhalb gewisser Grenzen, entweder konstant oder aber eine lineare Funktion der Differenz $T - T_u$ zu sein.

Ist r_1 von T_u bis T konstant, so können wir, wenn die Schmelztemperaturen der flüssigen Phase für alle möglichen Mischungsverhältnisse oberhalb T_u liegen, die Formel (19) in der folgenden Form schreiben:

$$RT \ln c_1 = -r_1 + T \int_0^{T_u} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT + T \int_{T_u}^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT$$

oder, da r_1 zwischen T_u und T konstant ist,

$$RT \ln c_1 = -r_1 + T \int_0^{T_u} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT. \tag{20}$$

Nun wird für $c_1 = 1$, d. h. für den Fall, dass die flüssige Phase keinen Stoff in Lösung enthält, also nur aus dem Stoff 1 in flüssiger Formart besteht, T identisch mit der Schmelztemperatur T_0 des reinen Stoffes 1. Es wird also

$$-r_1 + T_0 \int_0^{T_u} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT = 0,$$

woraus folgt

$$\int_0^{T_u} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT = \frac{r_1}{T_0}.$$

Führen wir diesen Wert in Gleichung (20) ein, so erhalten wir nach einer einfachen Umformung

$$\ln c_1 = -\frac{r_1 (T_0 - T)}{R T_0 T}.$$

Dieser Ausdruck stellt aber nichts anderes als eine im ersten Teil auf andere Weise abgeleitete Gleichung dar, die wir nach ihren Urhebern die van Laar[1])-Washburnsche Formel nennen können. Lösen wir die vorige Gleichung nach T auf, so erhalten wir die Gleichung der Schmelzkurve unseres Systems:

$$T = \frac{r_1}{\frac{r_1}{T_0} - R \ln c_1}.$$

Betrachten wir jetzt den Fall einer linearen Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme. Zunächst können wir ganz allgemein schreiben

$$r_1 = r_0 + \int_T^{T_0} (c_s - c_l)\, dT.$$

Sind oberhalb der Temperatur T_u die Molekularwärmen c_s und c_l des Stoffes 1 in festem und flüssigem Zustand konstant, so wird

$$r_1 = r_0 + (c_s - c_l)(T_0 - T), \tag{21}$$

worin r_0 die Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur T_0 des reinen Stoffes 1 bezeichnet.

Andererseits ist

$$\int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT = -\int_0^T \frac{1}{T} (c_s - c_l)\, dT,$$

somit

$$\int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT = -\int_0^{T_u} \frac{1}{T} (c_s - c_l)\, dT - \int_{T_u}^T \frac{1}{T} (c_s - c_l)\, dT$$

$$= -\int_0^{T_u} \frac{1}{T} (c_s - c_l)\, dT - (c_s - c_l) \ln \frac{T}{T_u}$$

[1]) Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, S. 91.

oder

$$\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p dT = b - (c_s - c_l)\ln T, \tag{22}$$

worin die Grössen, in denen T_u vorkommt, gleich b gesetzt worden sind.

Führen wir die Ausdrücke (21) und (22) in (19) ein, so erhalten wir

$$RT\ln c_l = - r_0 - (c_s - c_l)(T_0 - T) + bT - (c_s - c_l)\,T\ln T.$$

Die Grösse b bestimmen wir dadurch, dass wir in dieser Gleichung $c_l = 1$ und somit $T = T_0$ setzen. Es wird

$$b = (c_s - c_l)\ln T_0 + \frac{r_0}{T_0}.$$

Wir bekommen demnach

$$\ln c_l = -\frac{[r_0 + (c_s - c_l)\,T_0](T_0 - T)}{RT_0T} - \frac{c_s - c_l}{R}\ln\frac{T}{T_0}\text{ [1]}.$$

Auch diese Formel haben wir bereits im ersten Teil auf eine andere Weise abgeleitet. Es lag uns aber daran, diese Beziehungen aus unseren Gleichgewichtsbedingungen direkt abzuleiten und somit den weniger befriedigenden Umweg über die Differentiation und darauffolgende Integration zu vermeiden.

Ist endlich die Temperaturabhängigkeit von r_1 durch den Ausdruck

$$r_1 = r_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3$$

bestimmt, so wird

$$\ln c_l = -\frac{1}{R}(\alpha_1 + 2\alpha_2 T_0 + 3\alpha_3 T_0^2)\ln\frac{T}{T_0} - \frac{1}{R}(2\alpha_2 + 6\alpha_3 T_0)(T_0 - T)$$
$$+\frac{1}{R}\frac{3\alpha_3}{2}(T_0^2 - T^2).$$

Das System:	n_1, n_2 Ideale physikalische Mischung; flüssig	n'_1, n'_2 Ideale physikalische Mischung; fest

Die Gleichgewichtsbedingungen dieses Systems lauten:

$$\ln\frac{c_1}{c'_1} = -\frac{r_1}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r_1}{\partial T}dT \tag{23}$$

und

$$\ln\frac{c_2}{c'_2} = -\frac{r_2}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r_2}{\partial T}dT \tag{24}$$

[1] Siehe **Washburn**, Principles of physical Chemistry, S. 168.

oder, mit Rücksicht auf die Formel (14),

$$\frac{c_1}{c'_1} = \frac{\pi_1}{P_1} \tag{25}$$

und

$$\frac{c_2}{c'_2} = \frac{\pi_2}{P_2}. \tag{26}$$

Aus diesen beiden, recht interessanten Proportionen findet man

$$c_1 = \frac{\pi_1 (P_2 - \pi_2)}{\pi_1 P_2 - \pi_2 P_2}$$

und

$$c'_1 = \frac{P_1 (P_2 - \pi_2)}{\pi_1 P_2 - \pi_2 P_1}.$$

Sind demnach die Dampfdrucke der reinen Komponenten eines binären idealen physikalischen Systems, das aus einer festen und flüssigen Phase besteht, im stabilen festen und im metastabilen flüssigen Zustand für die Temperatur des Systems bekannt, so kann man lediglich aus diesen vier Grössen die molekularen Konzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen völlig streng berechnen.

Sind r_1 und r_2 innerhalb des in Frage kommenden Temperaturintervalls konstant, so gehen (25) und (26) über in

$$\frac{c_1}{c'_1} = e^{-\frac{r_1(T_1 - T)}{R T_1 T}}$$

und

$$\frac{c_2}{c'_2} = e^{-\frac{r_2(T_2 - T)}{R T_2 T}}.$$

Es wird somit

$$c_1 = \frac{1 - e^{-\frac{r_2(T_2 - T)}{R T_2 T}}}{1 - e^{\frac{r_1(T_1 - T)}{R T_1 T} - \frac{r_2(T_2 - T)}{R T_2 T}}}$$

und

$$c'_1 = \frac{1 - e^{-\frac{r_2(T_2 - T)}{R T_2 T}}}{e^{-\frac{r_1(T_1 - T)}{R T_1 T}} - e^{-\frac{r_2(T_2 - T)}{R T_2 T}}}.$$

Sind also die Schmelzwärmen der reinen Komponenten unseres Systems konstant, so können wir auch mit Hilfe derselben und der zugehörigen Schmelztemperaturen T_1 und T_2 die Molekularkonzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen ermitteln.

Auch wenn r_1 und r_2 Temperaturfunktionen sind, lassen sich leicht die Bestimmungsgleichungen für c_1 und c_1' aufstellen. Der Kürze halber lassen wir hier diese komplizierten Beziehungen weg.

Wir kehren zu den Ausdrücken (23) und (24) zurück. Es kommt zuweilen vor, dass

$$c_1 \approx c_1'$$

ist, d. h. dass die Konzentration der Komponenten in beiden Phasen annähernd dieselbe ist. Wie die Formeln (23) und (24) lehren, ist dies nur unter der Bedingung möglich, dass

$$-\frac{r_1}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r_1}{\partial T} dT \approx 0$$

und

$$-\frac{r_2}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r_2}{\partial T} dT \approx 0$$

sind. Wir können diese Bedingungen mit Rücksicht auf den Ausdruck (14) durch die folgenden zwei anderen ersetzen:

$$\frac{\pi_1}{P_1} \approx 1 \tag{27}$$

und

$$\frac{\pi_2}{P_2} \approx 1, \tag{28}$$

in Worten: In einem idealen physikalischen System ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase nahezu identisch mit der der festen, wenn die Dampfdrucke der reinen Komponenten im stabilen festen Zustand annähernd gleich sind ihren Dampfdrucken im metastabilen flüssigen Zustand. Da indessen, wie die Thermodynamik lehrt, diese Dampfdrucke bei reinen Stoffen nie völlig identisch werden können, so folgt, dass auch die Zusammensetzungen der beiden Phasen, so nahe sie auch beieinander liegen mögen, nie vollkommen die gleichen sein können.

In scheinbarem Widerspruch hiermit stehen die Gemische optischer Isomeren, deren Zusammensetzung in der flüssigen und festen Phase völlig dieselbe ist. Bedenken wir aber, dass die Schmelzpunkte der beiden die Mischung bildenden Komponenten vollkommen identisch sind und somit, gleichgültig welches auch das Mischungsverhältnis der Isomeren sei, die Erstarrungstemperatur des Gemisches stets dieselbe ist, so ergibt sich, dass π_1 und P_1 bzw. π_2 und P_2 die Dampfdrucke der beiden reinen Isomeren im festen und flüssigen Zustand bei ihrem

gewöhnlichen Schmelzpunkte sind. Bei diesem Punkte ist aber

$$\pi_1 = P_1 \quad \text{und} \quad \pi_2 = P_2,$$

woraus mit Rücksicht auf (25) und (26) folgt:

$$c_1 = c'_1 \quad \text{und} \quad c_2 = c'_2.$$

Mit Rücksicht auf die Beziehung (15), die für alle ideale Mischungen angenäherte Gültigkeit besitzt, ergibt sich, dass die Bedingungen (27) und (28) um so eher erfüllt sind, je kleiner $r_1(T_1 - T)$ und $r_2(T_2 - T)$ gegenüber den Grössen RT_1T bzw. RT_2T sind. Haben also die beiden Komponenten unseres Systems kleine Schmelzwärmen und liegen ausserdem ihre Schmelzpunkte nahe beieinander, so sind die Konzentrationen der Stoffe in den beiden Phasen annähernd dieselben. Gelten aber die Näherungsgleichungen (27) und (28), so können wir statt (23) und (24) nunmehr schreiben:

$$\frac{c'_1}{c_1} = 1 + \frac{r_1}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r_1}{\partial T}\,dT \tag{29}$$

und

$$\frac{c'_2}{c_2} = 1 + \frac{r_2}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r_2}{\partial T}\,dT. \tag{30}$$

Für konstante r_1 und r_2 gehen diese Ausdrücke über in

$$\frac{c'_1}{c_1} \approx 1 + \frac{r_1(T_1 - T)}{RT^2} \tag{31}$$

und

$$\frac{c'_2}{c_2} \approx 1 + \frac{r_2(T_2 - T)}{RT^2}, \tag{32}$$

woraus man durch Substitution erhält:

$$1 - c_1 - c_1\frac{r_1 T_1}{RT^2} + c_1\frac{r_1 T}{RT^2} = c_2 + c_2\frac{r_2 T_2}{RT^2} - c_2\frac{r_2 T}{RT^2}$$

oder, da

$$1 - c_1 = c_2$$

ist,

$$T(c_1 r_1 + c_2 r_2) = c_1 r_1 T_1 + c_2 r_2 T_2. \tag{33}$$

In manchen Fällen, speziell bei organischen Verbindungen von annähernd der gleichen Konstitution, kann man

$$r_1 = r_2$$

setzen. Obige Gleichung geht dann über in:

$$T = c_1 T_1 + c_2 T_2,$$

d. h. die Erstarrungstemperatur des Gemisches lässt sich aus den Erstarrungstemperaturen T_1 und T_2 der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen. Derartige Gemische sind von Küster untersucht worden[1]).

Damit ein Gemisch der obigen Mischungsregel folgt, ist also erforderlich:

1. dass die beiden Komponenten chemisch sehr nahe verwandt sind,
2. dass die Schmelzpunkte beider Stoffe nahe beieinander liegen,
3. dass die Schmelzwärmen der Stoffe konstant sind,
4. dass die Schmelzwärmen verhältnismässig klein sind und
5. dass die Schmelzwärmen annähernd denselben Wert haben.

Ist die Bedingung 5. nicht erfüllt, so gehorcht das System der Beziehung (33). Sind auch die Bedingungen 2. und 4. nicht erfüllt, so gehorcht es den Formeln (31) und (32). Ist endlich auch die Schmelzwärme nicht konstant, so folgt es den Gleichungen (29) und (30), in die man für r_1 und r_2 irgendwelche Temperaturfunktionen einführen kann.

Das System:	n_1, n_2 Nichtideale, physikalische Mischung; flüssig	n'_1 fest

Die Gleichgewichtsbedingung dieses Systems lautet:

$$RT \ln c_1 = -A_0 - A_1 (1 - c_1)^2 - A_2 (1 - c_1)^3 - \cdots,$$

wobei

$$A_0 = r_1 - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial r_1}{\partial T} dT;$$

$$A_1 = a - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial a}{\partial T} dT;$$

$$A_2 = 2b - 2T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial b}{\partial T} dT;$$

. . . .

---

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie 1907, S. 123. — Da ich mich auf die Benutzung einiger Lehrbücher beschränken muss, so war ich ausserstande, Einsicht in die Originalabhandlungen zu bekommen.

ist. Die Grössen r_1, a, b, ... stehen in folgendem Zusammenhang mit der experimentell bestimmbaren differentiellen Lösungswärme $\varDelta Q$ des festen Stoffes

$$\varDelta Q = \frac{\partial Q_p}{\partial n_1} = -r_1 - ac_2^2 - 2bc_2^3 - \cdots$$

Um die molekulare Konzentration c_1 des festen Stoffes als Funktion der Temperatur darzustellen, müssen wir A_0, A_1, A_2, ... in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kennen.

Setzen wir

$$\left.\begin{array}{l} r_1 = \sigma_0 + \sigma_1 T^2 + \sigma_2 T^3 + \cdots; \\ a = \alpha_0 + \alpha_1 T^2 + \alpha_2 T^3 + \cdots; \\ b = \beta_0 + \beta_1 T^2 + \beta_2 T^3 + \cdots; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{array}\right\} \quad (34)$$

— die Koeffizienten der ersten Potenzen von T werden aus bekannten Gründen gleich Null gesetzt —, so werden

$$A_0 = \sigma_0 - \sigma_1 T^2 - \frac{1}{2}\sigma_2 T^3 - \cdots;$$

$$A_1 = \alpha_0 - \alpha_1 T^2 - \frac{1}{2}\alpha_2 T^3 - \cdots;$$

$$A_2 = \beta_0 - \beta_1 T^2 - \frac{1}{2}\beta_2 T^3 - \cdots.$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Somit bekommen wir

$$\begin{aligned} R \ln c_1 = & -\left(\frac{\sigma_0}{T} - \sigma_1 T - \frac{1}{2}\sigma_2 T^2 - \cdots\right) \\ & -(1-c_1)^2\left(\frac{\alpha_0}{T} - \alpha_1 T - \frac{1}{2}\alpha_2 T^2 - \cdots\right) \\ & -(1-c_1)^3\left(\frac{\beta_0}{T} - \beta_1 T - \frac{1}{2}\beta_2 T^2 - \cdots\right) \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Sind r_1, a, b, ... von der Temperatur unabhängig, so verwandelt sich obiger Ausdruck in

$$RT \ln c_1 = -\sigma_0 - \alpha_0(1-c_1)^2 - \beta_0(1-c_1)^3 - \cdots$$

Die Beziehungen (34) lassen sich schwer praktisch ermitteln, da die experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von r_1, a, b, ... bis zu sehr tiefen Temperaturen hinab wohl im allgemeinen unüberwindlich sein dürften. Wir können aber diese weitgehende Ermittlung der Temperaturabhängigkeit jener Grössen auf folgende Weise umgehen.

Wir nehmen an, es sei die differentielle Lösungswärme ΔQ unserer Lösung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zwischen den Grenzen T_0 und T bekannt, worin T_0 die Schmelztemperatur des reinen festen Stoffes und T die darunter liegende Erstarrungstemperatur des Gemisches bedeuten. Wir können dann schreiben:

$$\begin{aligned} \Delta Q = & -[\sigma'_0 + \sigma'_1(T_0 - T) + \sigma'_2(T_0 - T)^2 + \cdots] \\ & -(1-c_1)^2[\alpha'_0 + \alpha'_1(T_0 - T) + \alpha'_2(T_0 - T)^2 + \cdots] \\ & -(1-c_1)^3[\beta'_0 + \beta'_1(T_0 - T) + \beta'_2(T_0 - T)^2 + \cdots] \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

oder, wenn wir der Einfachheit halber bezüglich der Temperatur bzw. der Konzentration die Potenzen von höherem als erstem bzw. zweitem Grade vernachlässigen

$$\Delta Q = -[\sigma'_0 + \sigma'_1(T_0 - T)] - (1-c_1)^2[\alpha'_0 + \alpha'_1(T_0 - T)].$$

Es werden dann

$$A_0 = \sigma'_0 + \sigma'_1(T_0 - T) - k_0 T - T\sigma'_1 \ln \frac{T_0}{T}$$

und

$$A_1 = \alpha'_0 + \alpha'_1(T_0 - T) - k_1 T - T\alpha'_1 \ln \frac{T_0}{T},$$

worin

$$k_0 = \int_0^{T_0} \frac{1}{T} \frac{\partial r_1}{\partial T} dT \quad \text{und} \quad k_1 = \int_0^{T_0} \frac{1}{T} \frac{\partial a}{\partial T} dT$$

ist. Führen wir obige Werte für A_0 und A_1 in die Gleichgewichtsbedingung ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} RT \ln c_1 = & -\left[\sigma'_0 + \sigma'_1(T_0 - T) - k_0 T - T\sigma'_1 \ln \frac{T_0}{T}\right] \\ & -(1-c_1)^2\left[\alpha'_0 + \alpha'_1(T_0 - T) - k_1 T - T\alpha'_1 \ln \frac{T_0}{T}\right]. \end{aligned}$$

In diesem Ausdruck sind k_0 und k_1 unbekannt. Man findet k_0 indem man in obiger Gleichung $c_1 = 1$ und $T = T_0$ setzt. Man bekommt

$$k_0 = \frac{\sigma'_0}{T_0}.$$

Endlich kann man k_1 durch einmalige Messung der Schmelztemperatur einer Lösung von bekanntem Gehalt feststellen.

Die Beziehung, welche den Zusammenhang der Schmelztemperatur und der Sättigungskonzentration einer nichtidealen physikalischen Lösung in erster Annäherung darstellt, lautet also

$$R \ln c_1 = -\left[\frac{\sigma_0'}{T} + \frac{\sigma_1'(T_0 - T)}{T} - \frac{\sigma_0'}{T_0} - \sigma_1' \ln \frac{T_0}{T}\right]$$

$$- (1 - c_1)^2 \left[\frac{\alpha_0'}{T} - \frac{\alpha_1'(T_0 - T)}{T} - k_1 - \alpha_1' \ln \frac{T_0}{T}\right].$$

Für

$$\sigma_1' = \alpha_1' = 0,$$

was manchmal der Fall sein dürfte, wird

$$R \ln c_1 = -\sigma_0' \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] - (1 - c_1)^2 \left[\frac{\alpha_0'}{T} - k_1\right],$$

woraus folgt:

$$T = \frac{\sigma_0' + (1 - c_1)^2 \alpha_0'}{\frac{\sigma_0'}{T_0} - R \ln c_1 + (1 - c_1)^2 k_1}.$$

Dürfen wir noch

$$k_1 \approx 0$$

setzen, so erhalten wir aus der letzten Formel

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\alpha_0'}{\sigma_0'}(1 - c_1)^2}{1 - \frac{R T_0}{\sigma_0'} \ln c_1},$$

identisch mit der van Laarschen Schmelzkurve[1]).

Die Untersuchung der Schmelz- und Löslichkeitskurven soll in einem der nächsten Teile dieser Arbeit fortgesetzt werden.

---

[1]) van Laar, Sechs Vorträge, 1906, S. 89.

Lissabon, Juli 1920.

Über binäre Gleichgewichtssysteme mit festem Kohlendioxyd.

Von

A. Thiel und E. Schulte.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 9. 20.)

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Caspar über Versuche berichtet[1]), die zur Aufklärung und Beseitigung gewisser Widersprüche in den Angaben der Hand- und Lehrbuchliteratur über die Temperatur von Kältemischungen mit Kohlensäureschnee unternommen worden waren. Es konnte gezeigt werden, dass die binären Mischungen des Kohlendioxyds mit Äthyläther, Äthylalkohol und Aceton sich durchaus dem allgemeinen Schema einordnen, das H. W. B. Roozeboom für derartige Gleichgewichtssysteme aufgestellt hat[2]), und dass scheinbare Widersprüche gegen dieses Schema teils auf Störungen durch unausgeglichene Lösungswärme, teils auf Wirkungen hydrostatischer Einflüsse zurückzuführen sind.

Die Untersuchungen[3]), deren Ergebnisse nachstehend mitgeteilt werden, dienten einerseits einer noch genaueren Prüfung der ge-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 86, 257 (1914).

[2]) Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, Vieweg, 1904, Teil II, 1, 341.

[3]) Sie sind zum grösseren Teile in der bereits 1914 abgeschlossenen, jedoch erst nach dem Kriege gedruckten Dissertation von E. Schulte (Untersuchungen mit Hilfe des Dampfdruckthermometers, insbesondere an Gleichgewichtssystemen mit festem Kohlendioxyd, Marburg 1919) enthalten, zum kleineren Teile erst kürzlich als Ergänzung jener Versuche ausgeführt worden. Eine vorläufige Mitteilung ist in den Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. d. gesamt. Naturw. zu Marburg 1914, S. 53 zu finden.

nannten hydrostatischen Einflüsse unter zweckdienlicher Verbesserung der Messmethode (mit Hilfe des Dampfdruckthermometers), andererseits der noch ausstehenden exakten Festlegung des von Roozeboom nur schematisch entworfenen Isobarenschnittes für das wichtigste (weil am meisten praktisch benutzte) der genannten binären Systeme, nämlich das System Äther-Kohlendioxyd. Endlich stand zu beantworten die Frage, ob sich binäre Systeme mit flüchtigeren Lösungsmitteln anstelle des Äthers usw., bei denen dann eine stärkere Beteiligung dieses Lösungsmittels am Aufbau der Dampfphase zu erwarten war, ebenfalls dem Roozeboomschen Schema einordnen, und ob gelegentlich eine andere feste Phase als reines Kohlendioxyd (an dessen Stelle oder neben diesem) auftritt.

2. Experimentelles.

a) Formen des Dampfdruckthermometers.

Da es sich bei unseren Versuchen um die Messung von Temperaturen handelte, die in der Nachbarschaft der Sublimationstemperatur des Kohlendioxyds unter Atmosphärendruck liegen, erschien die indirekte, tensimetrische Temperaturmessung, d. h. die Herleitung der Versuchstemperaturen aus Dampfdruckmessungen an einer geeigneten Substanz, deren Dampfdruckkurve bekannt ist, als die gegebene Methode, selbstverständlich mit festem Kohlendioxyd selbst als Füllsubstanz des „Dampfdruckthermometers". Es kann hier auf die in der oben angezogenen Arbeit von Thiel und Caspar gegebene Beschreibung[1]) dieser Messmethode Bezug genommen werden.

Die Form und Anordnung des „Messrohres", d. h. desjenigen Apparatteiles, der zusammen mit dem Manometer das Dampfdruckthermometer bildet und seinerseits wieder aus Stiel und Messbirne besteht — letztere enthält die Füllsubstanz und entspricht der Thermometerkugel —, hat im Laufe der Untersuchung gegenüber der ursprünglichen Ausführungsart[2]) einige Veränderungen erfahren, die in einer Nachschrift zu der Arbeit von Thiel und Caspar bereits angedeutet wurden[3]). Wir haben durch eingehende Versuche festgestellt, dass sich ein einfachwandiges Rohr, wie es von A. Stock und C. Nielsen[4]) benutzt wird, bei der eigenartigen Temperaturverteilung in unseren

[1]) Loc. cit. S. 264.
[2]) Abbildung bei Thiel und Caspar, loc. cit. S. 267.
[3]) Loc. cit. S. 292.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2066 (1906).

Bädern zu genauen Messungen nicht eignet, vielmehr zu beträchtlichen Versuchsfehlern Anlass gibt, weil die Füllsubstanz nicht an einer ganz bestimmten Stelle des Messrohres sitzen bleibt, sondern hin und her sublimiert. Von diesem Übelstande ist die von Thiel und Caspar verwendete Messrohrform frei, da hier der zum Manometer führende Stiel von einem Gasmantel umgeben ist, dessen Inhalt nur durch die Messbirne mit dem Stiel kommuniziert. Da sich infolge dieses Temperaturschutzes im Stiel keine Füllsubstanz kondensiert, sondern nur in der Birne und an der Aussenwand des Schutzmantels, so ist ausschliesslich die Temperatur der Messbirne druckbestimmend.

Wir haben nun bei unseren Versuchen auf die früher benutzte bewegliche Verbindung zwischen Messrohr und Manometer, die ja allerdings das Rühren mit dem Messrohre im Bade gestattete, andererseits aber auch wegen der Durchlässigkeit des Kautschuks für Kohlendioxyd eine Dauerfüllung der Messapparate unmöglich machte, verzichtet und uns für eine starre Glasverbindung des Messrohres mit dem Manometer entschieden. Ein derartiger Messapparat braucht nur ein einziges Mal sorgfältig gefüllt zu werden und ist dann für unbeschränkt lange Zeit in gebrauchsfähigem Zustande. Zum Rühren des Bades kann aber natürlich ein solches Dampfdruckthermometer nicht benutzt werden; man muss dazu eine besondere Rührvorrichtung verwenden. Wir haben im Bedarfsfalle stets durch Gasströme gerührt, die am Boden des Badgefässes eintraten. Als Wärmeschutz für den Stiel des Messgefässes diente bei dem endgültigen Modell unseres Dampfdruckthermometers ein darum geschmolzener Glasmantel. Nach unserer Erfahrung ist es ohne Belang, ob der Zwischenraum zwischen Stiel und Mantel evakuiert oder mit Luft gefüllt ist.

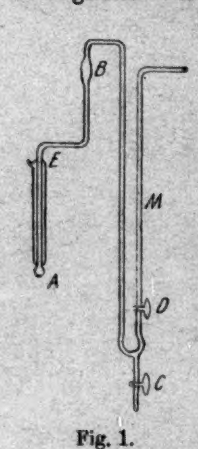


Fig. 1.

Die Gesamtanordnung des Dampfdruckthermometers in der endgültigen Ausführung zeigt die Fig. 1. Bei *A* befindet sich die Messbirne, ein nahezu kugeliges Gefäss von 1 cm Durchmesser. Zwischen *A* und *E* sieht man den Stiel des Messgefässes mit seinem Schutzmantel; dieser Teil des Apparates ist 30—40 cm lang; der Stiel und die übrigen Messteile haben 0·6 cm, der Mantel 1 cm Aussendurchmesser. (Die Dicke der Röhren ist in der Figur stark übertrieben dargestellt.) Die Schenkel des Manometers *M* sind etwas mehr als 80 cm lang. Bei *B* befindet sich ein Vorratsgefäss von etwa 50 ccm

Inhalt, das aber in der Regel entbehrlich sein wird. Wir haben es eingefügt, um etwas mehr Kondensat in der Birne zu bekommen und auf diese Weise zu vermeiden, dass sich die Füllsubstanz bei kurzem Herausnehmen aus dem Bade allzu rasch aus der Birne verflüchtigte (erneute Kondensation erforderte vielfach beträchtliche Unterkühlung). Unterhalb des Hahnes bei *C* wird ein mit Quecksilber gefülltes Niveaugefäss mittels Druckschlauchs angeschlossen. Zur Füllung wird der Apparat bei geschlossenem Hahne *C* mehrfach abwechselnd evakuiert und mit möglichst reinem Kohlendioxyd[1]) beschickt. Zum Schluss wurde die Messbirne so lange in ein Kältebad von geeigneter Temperatur[2]) eingetaucht, bis sie sich zum grössten Teile mit Kohlensäureeis gefüllt hat. Durch den Hahn *C* wird hierauf so viel Quecksilber eingelassen, dass bei der nachfolgenden Verflüchtigung des in der Messbirne befindlichen Kondensats das entwickelte Gas unter einem Überdrucke von etwa 40 cm Quecksilber aus dem Apparat entweicht. Wenn die Gasentwicklung zum Stillstand kommt, ist dann also Kohlendioxyd von rund $1^1/_2$ Atmosphären Druck durch Quecksilber von der Aussenluft abgesperrt. Durch weiteres Heben des Niveaugefässes wird die Länge der gesamten Quecksilbersäule (im linken und im rechten Schenkel zusammen) auf etwa 80 cm gebracht, der Hahn bei *C* geschlossen, und der Apparat ist gebrauchsfertig. Der Hahn bei *D* dient als Notverschluss bei unvorhergesehenen Zwischenfällen; für gewöhnlich steht der Apparat durch den rechten Manometerschenkel mit der Atmosphäre in freier Verbindung. Zur Ablesung des Höhenunterschiedes der Quecksilbersäulen im linken und im rechten Manometerschenkel haben wir eine in Millimeter geteilte Skala mit Spiegelbelag benutzt (Lupenablesung).

Die Umrechnung der Druckmessungsergebnisse auf Temperaturen erfolgte auf Grund der Angaben von H. v. Siemens[3]).

Wir haben durch graphische und rechnerische Interpolation, sowie graphischen Ausgleich aus seinen Beobachtungsdaten für unsere Zwecke umstehende Tabelle 1 zusammengestellt.

Hiernach ist bei dem mittleren Barometerstand während unserer Messungen (750 mm *Hg*) die Sublimationstemperatur (Gleichgewichtstemperatur) des Kohlendioxyds — 78·61° C.; der Temperaturkoeffizient

---

[1]) Thiel und Caspar, loc. cit. S. 268.

[2]) Für eine rasche Kondensation genügend tiefe Temperaturen erhält man, wenn man durch eine Mischung von Äther mit Kohlensäureschnee einen flotten Luftstrom leitet.

[3]) Ann. d. Physik [4] **42**, 871 (1913).

Tabelle 1.
Dampfdruck des festen Kohlendioxyds.

T	$t = T - 273{\cdot}09^\circ$)	p (mm Hg)
196·09	— 77·00	854·5
195·59	— 77·50	821·5
195·09	— 78·00	789·1
[194·63]	[— 78·46]	[760·0]
194·59	— 78·50	757·2
[194·48]	[— 78·61]	[750·0]
194·09	— 79·00	725·8
193·59	— 79·50	697·2
193·09	— 80·00	669·1
192·59	— 80·50	641·9
192·09	— 81·00	615·3
191·59	— 81·50	590·8
191·09	— 82·00	566·6
190·59	— 82·50	543·5
190·09	— 83·00	521·3
189·59	— 83·50	500·0
189·09	— 84·00	479·0
188·59	— 84·50	458·0
188·09	— 85·00	440·3
187·59	— 85·50	422·5
187·09	— 86·00	404·9
186·59	— 86·50	387·2
186·09	— 87·00	369·4
185·59	— 87·50	351·7

des Dampfdruckes $\frac{dp}{dt}$ beträgt zwischen — 78° und — 79° im Mittel $63{\cdot}3 \frac{\text{mm } Hg}{C^0}$.

b) Die Eigentemperatur der Gleichgewichtssysteme und die hydrostatischen Wirkungen.

Unter Eigentemperatur eines Gleichgewichtssystems der von uns bearbeiteten Art verstehen wir diejenige Temperatur, bei welcher der Dampfdruck der für festes Kohlendioxyd gesättigten flüssigen Lösung gleich dem äusseren Drucke (bei unseren Versuchen im Mittel also = 750 mm Quecksilber) ist. Da der Partialdruck des Kohlendioxyds über der flüssigen Lösung hier identisch sein muss mit dem Dampfdrucke des als Bodenkörper vorhandenen festen Kohlendioxyds, so ergibt sich mit Notwendigkeit eine mit dem Partialdrucke des Lösungsmitteldampfes über die Lösung wachsende Erniedrigung der Eigentemperatur unter den Wert der Sublimationstemperatur von reinem Kohlendioxyd. Ist p' der Partialdruck des Lösungsmitteldampfes (in mm Hg), P der Atmosphärendruck, so ist $P - p'$ unter Gleichgewichts-

bedingungen der Partialdruck des Kohlendioxyds, und demgemäss

$$\frac{[P-(P-p')]}{63{\cdot}3} = \frac{p'}{63{\cdot}3}\, C^0 = \Delta t$$

die Abweichung der Gleichgewichtstemperatur von der des reinen Kohlensäureschnees, t, mithin

$$t - \Delta t = t'_e$$

die Eigentemperatur des Gleichgewichtssystems.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Temperaturgrenzen -78^0 und -79^0 nicht überschritten werden. Ist letzteres der Fall, dann ist

$$\Delta t = \frac{p'}{\alpha_p}$$

zu setzen, wobei α_p der mittlere Temperaturkoeffizient des Dampfdruckes des festen Kohlendioxyds für das in Betracht kommende Temperaturintervall $(t - t'_e)$ ist, und somit

$$t'_e = t - \frac{p'}{\alpha_p}$$

die Eigentemperatur des Systems.

Diese Eigentemperatur ist nun aber an den Gemischen des festen Kohlendioxyds mit flüssigen Lösungsmitteln nur dann zu beobachten, wenn die Verdampfung ausschliesslich unter Überwindung des Atmosphärendrucks vor sich geht. Das ist eine Bedingung, die im allgemeinen nur an der Oberfläche erfüllt ist, während sich im Innern der Bäder zum Atmosphärendruck noch der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule addiert. Andererseits unterliegt die Temperaturbildung an der Oberfläche der Gemische natürlich der Einwirkung des von aussen eintretenden Wärmestromes, der die Ermittelung der Eigentemperatur verhindert, und so lässt sich denn letztere in den mehr dünnflüssigen Kältemischungen der Praxis in der Regel nicht feststellen. Anders, wenn die Mischung einen steifen Brei bildet, in dem sich haltbare Hohlräume erzeugen lassen. Derartige Mischungen erhält man, wenn man nur so viel flüssige Komponente zufügt, dass der Kohlensäureschnee damit eben durchtränkt ist, ohne dass eine zusammenhängende Flüssigkeitsmasse entsteht. Eine solche Mischung gestattet, ebenso wie reiner Kohlensäureschnee, die Birne des Dampfdruckthermometers tief in das Innere des Kältebades einzusenken, ohne dass die aus der unmittelbaren Umgebung der Birne entweichenden Abgase ausser dem Atmosphärendruck noch sonstige Verdampfungswiderstände überwinden müssten; es bildet sich um das Thermometer

herum ein Gaskanal, durch den die nächste Umgebung der Birne mit der Aussenluft in Verbindung steht. Es empfiehlt sich, bei derartigen Versuchen einen ruhigen Strom von reinem Kohlendioxyd auf den Boden des Dewarschen Gefässes, in dem man die Kältemischung ansetzt, einzuleiten, um das Eindringen von Luft zu verhüten und die Beseitigung der in frischen Bädern von Anfang an stets vorhandenen Luftmengen zu erleichtern.

In dieser Anordnung haben wir die Eigentemperatur eines Gemisches von festem Kohlendioxyd mit Äther bestimmt. Voraus ging ein Eichversuch mit reinem Kohlensäureschnee (ebenfalls unter Durchleiten von reinem Kohlendioxyd), der zur Ermittelung des Reinheitsgrades der angewandten Thermometerfüllung diente. Ist der Thermometerinhalt völlig luftfrei, so muss bei der Gleichgewichtstemperatur des reinen Kohlensäureschnees natürlich im Thermometer derselbe

Tabelle 2.

Eichversuch mit reinem Kohlensäureschnee.

Zeit	Δp (mm Hg)
11 Uhr 55 Min.	+0.5
12 „ — „	+0.6
12 „ 5 „	+0.6
12 „ 10 „	+0.5
12 „ 15 „	+0.5

Druck herrschen, wie aussen. Wie die Tabelle 2 zeigt, war das bei der zu diesem Versuche benutzten Füllung nicht genau der Fall: es herrschte im Thermometer gegenüber der Umgebung ein Überdruck von 0.5 mm Hg.

Derartige Druckdifferenzen sind belanglos, wenn man nur ihren Betrag durch einen Eichversuch ein für allemal ermittelt und bei allen Messungen mit derselben Füllung berücksichtigt.

Tabelle 3 gibt den Versuch mit dem steifen Kohlendioxyd-Äther-Gemisch wieder.

In den Tabellen 2 und 3, wie in allen folgenden, enthält die mit Δp bezeichnete Spalte die am Manometer des Dampfdruckthermometers abgelesenen Druckdifferenzen zwischen innen und aussen (positiv, wenn im Thermometer Überdruck, negativ, wenn darin Minderdruck herrschte).

In beiden Versuchen hatte das Bad eine Höhe von etwa 20 cm; die Birne des Thermometers befand sich in der Badmitte.

Tabelle 3.

Steifer Brei von Kohlensäureschnee und Äther.

Zeit	Δp (mm Hg)	Zeit	Δp (mm Hg)
1 Uhr 35 Min.	−5·6	2 Uhr 15 Min.	±0·0
1 „ 40 „	−1·9	2 „ 20 „	±0·0
1 „ 45 „	−0·7	2 „ 25 „	±0·0
1 „ 50 „	−0·2	2 „ 35 „	±0·0
1 „ 55 „	−0·1	3 „ — „	+0·2
2 „ 5 „	±0·0	3 „ 15 „	+0·2
2 „ 10 „	±0·0		

Die Tabelle 3 zeigt deutlich, wie die anfänglich vorhandene, durch Luftgehalt bestimmte, zufällige Temperatur allmählich in die etwa eine Stunde lang vorzügliche Konstanz aufweisende Gleichgewichtstemperatur übergeht; späterhin erfolgte ein allmählicher Temperaturanstieg, der auf dem Zusammensintern der Badfüllung unter Bildung einer dünnflüssigeren Masse beruht.

Der konstante (übrigens von der Lage der Birne innerhalb des Bades in weiten Grenzen unabhängige) Gleichgewichtswert der Temperatur des CO_2-Äthergemisches liegt nur sehr wenig unterhalb der Sublimationstemperatur des Kohlensäureschnees. Die Temperaturdifferenz berechnet sich zu

$$-\Delta t = -\frac{\Delta p}{63\cdot3} = -\frac{0\cdot5}{63\cdot3} = -0\cdot008^\circ.$$

Weiter unten wird gezeigt werden, dass dieser Betrag genau dem Partialdrucke des Ätherdampfes in den Abgasen des Äther-CO_2-Gemisches entspricht ($\Delta p = p'$, vgl. S. 317).

Mithin ist

$$t_{750} - 0\cdot008^\circ = -78\cdot61^\circ - 0\cdot008^\circ \approx -78\cdot62^\circ$$

die **Eigentemperatur** des Gleichgewichtssystems Äther + CO_2 (fest) unter 750 mm Atmosphärendruck.

Die hydrostatischen Einflüsse kommen je nach den näheren Versuchsbedingungen in den dünnflüssigeren Kältemischungen in verschiedener Weise zum Ausdruck. Es sind hier zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Den einen bildet das ruhende, den anderen das kräftig gerührte Bad; zwischen ihnen liegen alle übrigen Fälle der mässig gerührten Bäder.

Das ruhende, d. h. weder durch Rühren noch durch eingeleitete Gasströme durchmischte, sich selbst überlassene Bad ist als idealer

Grenzfall nicht ganz leicht realisierbar. Es muss genügend Kohlensäureschnee enthalten, damit vom Boden bis zur Oberfläche Sättigung herrscht, andererseits aber auch so dünnflüssig sein, dass der Flüssigkeitszusammenhang eine gleichmässige hydrostatische Wirkung bedingt: es dürfen sich keine Hohlräume bilden. Nach vielem Probieren haben wir Gemische von befriedigenden Eigenschaften erhalten. Völlige Ruhe herrscht natürlich auch in solchen Bädern nicht; vielmehr bewirkt das Entweichen von Gasblasen aus dem Innern der Mischung immer eine gewisse Konvektion. Gleichwohl liess sich mit Sicherheit feststellen, dass die Temperatur in solchen Bädern (wenn man von der etwas wärmeren Oberflächenschicht absieht) von oben nach unten ansteigt. Diese Erscheinung beruht darauf, dass die Verdampfung des Kohlendioxyds unter um so höheren Drucken erfolgt, eine je höhere Flüssigkeitssäule sich über der betreffenden Stelle des Bades befindet. Die Tabelle 4 gibt über diese Beziehungen bei einem beliebig herausgegriffenen Beispiele Auskunft. Hier ist unter e die Eintauchtiefe, d. h. die Höhe der Badflüssigkeit über der Birne des Dampfdruckthermometers, angegeben.

Tabelle 4.

Ruhendes Bad (ganze Badhöhe 21 cm).

Zeit	Δp (mm *Hg*)	e (cm)
2 Uhr 2 Min.	+ 10·0	17·5
2 „ 3 „	+ 10·0	
2 „ 4 „	+ 8·2	15·2
2 „ 5 „	+ 8·2	
2 „ 6 „	+ 5·2	
2 „ 7 „	+ 4·0	13·0
2 „ 8 „	+ 4·0	
2 „ 9 „	+ 3·1	10·5
2 „ 10 „	+ 3·2	

Die Symbasie zwischen Eintauchtiefe und Überdruck im Dampfdruckthermometer, d. h. der Anstieg der Temperatur im Bade von oben nach unten, ist in die Augen fallend.

Es liegt nahe, einen zahlenmässigen Zusammenhang zwischen dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule und dem Überdruck im Thermometer zu suchen: beide Grössen müssten, wenn wirklich Gleichgewichtszustände vorlägen, gleich sein. Der Grössenordnung nach

herrscht auch tatsächlich im allgemeinen Übereinstimmung (17·5 cm der gesättigten Lösung von CO_2 in Äther vom Volumgewicht 0·909 geben z. B. einen hydrostatischen Druck von

$$\frac{17{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}909 \cdot 10}{13{\cdot}55^{1)}} = 11{\cdot}7 \text{ mm } Hg,$$

während 10·0 mm Überdruck im Thermometer gemessen wurden), aber es kommen doch im einzelnen auch beträchtliche Störungen vor, die auf Konvektion durch die Gasentwicklung, Behinderung der Vergasung durch Zusammenbacken des Kohlensäureschnees und Bildung von Hohlräumen beruhen dürften.

Im Gegensatze dazu lässt sich der Einfluss der hydrostatischen Wirkungen bei dem anderen Grenzfalle, dem stark gerührten Bade, recht genau zahlenmässig erfassen.

Zu solchen Versuchen dienten wiederum ziemlich dünnflüssige Bäder, die durch einen flotten Strom von reinem Kohlendioxyd so kräftig gerührt wurden, dass augenscheinlich völlige Durchmischung erfolgte: weitere Verstärkung der Rührung änderte nichts mehr an der Temperaturverteilung im Bade.

Hier zeigte sich nun, dass die Temperatur durch das ganze Bad hindurch praktisch die gleiche war. Die hydrostatische Wirkung trat in dem Zusammenhange zwischen Badtemperatur und gesamter Badhöhe zutage.

Diese Beziehung geht aus den (aus einem grösseren Material beliebig herausgegriffenen) Angaben der Tabelle 5 klar hervor; *e* ist hier wieder die Eintauchtiefe.

Wie man sieht, ist der Überdruck im Thermometer, d. h. also auch die Temperatur, abgesehen von vorübergehenden Schwankungen, namentlich bei Veränderungen der Stellung des Thermometers, in demselben Bade von der Eintauchtiefe unabhängig. Andererseits ist der gemessene Überdruck und also auch die hydrostatische Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur nahezu proportional der Badhöhe.

Der zu erwartende zahlenmässige Zusammenhang zwischen Überdruck und Badhöhe ergibt sich aus folgender Überlegung. Durch starkes Rühren wird vollkommene Vermischung aller Schichten des Bades bewirkt. An die Stelle des natürlichen Temperaturgefälles, wie wir es bei den ruhenden Bädern kennen lernten, tritt daher eine überall gleiche, mittlere oder Durchschnittstemperatur, welche der natürlichen Temperatur in der Mitte eines ruhenden Bades entsprechen

[1]) 13·55 ist die Dichte des Quecksilbers bei Zimmertemperatur.

Tabelle 5.
Stark gerührte Bäder.

a) Ganze Badhöhe 20 cm			b) Ganze Badhöhe 14 cm			c) Ganze Badhöhe 10 cm		
Zeit	Δp (mm *Hg*)	e (cm)	Zeit	Δp (mm *Hg*)	e (cm)	Zeit	Δp (mm *Hg*)	e (cm)
12 Uhr 30 Min.	+10·0		4 Uhr 30 Min.	+5·0	12·3	3 Uhr 48 Min.	+4·6	
12 „ 45 „	+8·5		4 „ 33 „	+5·0		3 „ 50 „	+4·0	
12 „ 50 „	+8·0					3 „ 55 „	+3·2	7·5
12 „ 55 „	+6·5	17·0	4 „ 35 „	+7·0		3 „ 57 „	+3·2	
1 „ — „	+7·0		4 „ 38 „	+5·0	7·5	3 „ 58 „	+3·2	
1 „ 5 „	+7·8		4 „ 43 „	+5·1				
1 „ 30 „	+7·8		4 „ 48 „	+5·0		3 „ 59 „	+3·2	
						4 „ 1 „	+3·1	
1 „ 35 „	+7·8	11·0	4 „ 50 „	+5·1		4 „ 3 „	+3·0	2·6
1 „ 40 „	+7·8		4 „ 52 „	+5·9	5·5	4 „ 5 „	+3·0	
			4 „ 55 „	+5·0		4 „ 7 „	+3·0	
1 „ 45 „	+7·8	5·0	4 „ 59 „	+5·0		4 „ 10 „	+3·0	
1 „ 50 „	+7·8							
			5 „ 1 „	+5·1		4 „ 12 „	+4·8	
			5 „ 4 „	+5·0		4 „ 15 „	+3·2	
			5 „ 7 „	+5·0	3·0	4 „ 16 „	+3·0	7·2
			5 „ 10 „	+5·0		4 „ 17 „	+3·0	
			5 „ 13 „	+5·1		4 „ 20 „	+3·0	
			5 „ 14 „	+5·1				
						4 „ 25 „	+3·1	
						4 „ 26 „	+3·1	5·0
						4 „ 28 „	+3·0	

wird. Das stark gerührte Bad zeigt also die Temperatur eines ruhenden Bades in einer Eintauchtiefe gleich der halben Badhöhe des gerührten Bades.

Für diese berechnet sich in den Beispielen a) bis c) der Tabelle 5 der zu erwartende Überdruck im Thermometer bei h cm Badhöhe und dem Volumgewicht 0·909 der Lösung zu

$$\text{a)}\quad \frac{\frac{20}{2}\cdot 0{\cdot}909\cdot 10}{13{\cdot}55} = 6{\cdot}7 \text{ mm } Hg \text{ (gemessen 7·8)},$$

$$\text{b)}\quad \frac{\frac{14}{2}\cdot 0{\cdot}909\cdot 10}{13{\cdot}55} = 4{\cdot}7 \text{ mm } Hg \text{ (gemessen 5·0)},$$

$$\text{c)}\quad \frac{\frac{10}{2}\cdot 0{\cdot}909\cdot 10}{13{\cdot}55} = 3{\cdot}4 \text{ mm } Hg \text{ (gemessen 3·1)}.$$

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung darf als befriedigend gelten; die etwas grössere Abweichung bei dem

höchsten, das Dewargefäss weitgehend anfüllenden Bade lässt sich durch die hier vorhandene stärkere Erwärmung von oben her erklären.

Jedenfalls ist man nunmehr in der Lage, die Abweichung der Mitteltemperatur (t'_m) einer kräftig gerührten Mischung von festem Kohlendioxyd mit einem flüssigen Lösungsmittel von der Eigentemperatur (t'_e) der Mischung aus der Badhöhe (h, in cm), der Dichte der Lösung (d) und dem Temperaturkoeffizienten des CO_2-Dampfdruckes bei der fraglichen Temperatur

$$\left(\alpha_p, \text{ in } \frac{\text{mm } Hg}{C^0}\right)$$

zu berechnen. Es ist

$$\Delta t = t'_m - t'_e = \frac{\frac{h}{2} \cdot d \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot \alpha_p}.$$

Für das System CO_2-Äther ergibt sich für jedes Zentimeter Badhöhe (bei Atmosphärendruck) eine Differenz von

$$\frac{\frac{1}{2} \cdot 0{\cdot}909 \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot 63{\cdot}3} = 0{\cdot}00529^\circ,$$

um welche die Mitteltemperatur eines kräftig gerührten Bades höher ist, als die Eigentemperatur der Mischung unter demselben äusseren Drucke.

Unter Berücksichtigung des hydrostatischen Einflusses geht also der Ausdruck für die Gleichgewichtstemperatur eines binären Gemisches von festem Kohlendioxyd mit einer flüchtigen zweiten Komponente vom Partialdruck p' im Gleichgewichtsgemisch (vgl. S. 317) über in

$$t'_m = t - \frac{p'}{\alpha_p} + \frac{\frac{h}{2} \cdot d \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot \alpha_p},$$

wobei t die Sublimationstemperatur des reinen Kohlensäureschnees unter demselben äusseren Drucke bedeutet.

Die Eigentemperatur der Mischung (t'_e) ist dann

$$t'_e = t'_m - \frac{\frac{h}{2} \cdot d \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot \alpha_p}.$$

In dieser Weise werden im Abschnitt d) die gemessenen Endtemperaturen von der Wirkung hydrostatischer Einflüsse befreit und damit auf Eigentemperaturen umgerechnet.

c) Temperaturmessung und Phasenanalyse.

Die Messung der Eigentemperatur binärer Gemische mit festem Kohlendioxyd liefert auf Grund der Beziehung

$$t'_e = t - \frac{p'}{\alpha_p}$$

den Partialdruck (p') des Dampfes der zweiten flüssigen Systemkomponente im Dampfe des Gleichgewichtssystems unter der Voraussetzung, dass als Bodenkörper reines festes Kohlendioxyd vorliegt.

Bestimmt man nun auf analytischem Wege die Zusammensetzung der Badabgase, so kann man damit entscheiden, ob die genannte Voraussetzung zutrifft. Ist dies der Fall, dann muss der Partialdruck der flüssigen Komponente einfach gleich dem im Dampfdruckthermometer bei der Eigentemperatur des Gemisches beobachteten Minderdrucke sein — man sieht, welche Vereinfachung sich aus der Benutzung des mit Kohlendioxyd gefüllten Dampfdruckthermometers ergibt.

Zur Festlegung des für die Eigentemperatur des Gleichgewichtsgemisches gültigen Manometerstandes des Dampfdruckthermometers bedurfte es bei allen Gemischen der Kenntnis des Volumgewichtes der mit festem Kohlendioxyd gesättigten Lösung. Sein Wert wurde überall mit Hilfe der Westphalschen Wage bestimmt, deren Angaben unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des gläsernen Senkkörpers auf die Versuchstemperatur korrigiert wurden.

In allen Fällen wurde ausser der Dampfphase auch die flüssige Phase (gesättigte Lösung von Kohlendioxyd) analysiert. Zu diesen Untersuchungen wurden verschiedene Verfahren benutzt, deren Wahl sich insbesondere nach den analytischen Eigenschaften der flüssigen Komponente richtete.

Die Zusammensetzung des Dampfes ergab sich teils in der Weise, dass das sich aus dem Bade selbst entwickelnde Dampfgemisch irgendwie aufgefangen und dann analysiert wurde (Abgasmethode), teils mit Hilfe eines in das Bad eingetauchten, besonderen Gefässes, in dem das flüssige Lösungsmittel mit gasförmigem Kohlendioxyd gesättigt wurde, worauf das aus dem Sättigungsgefässe austretende, mit Flüssigkeitsdampf von Sättigungskonzentration beladene Kohlendioxyd der Analyse unterworfen wurde (Sättigungsmethode). Es mag auf den ersten Blick zweifelhaft erscheinen, ob bei der letzteren Methode auch genau die Bedingungen des natürlichen Bades erfüllt

sind, weil hier doch das feste Kohlendioxyd als Bodenkörper fehlt. Wie die Phasenlehre zeigt, ist aber ein solcher Zweifel unberechtigt. Wir haben hier denselben Druck und (da sich doch das Sättigungsgefäss in dem Gleichgewichtssystem selbst befindet) dieselbe Temperatur wie im Dreiphasensystem: festes CO_2 + Lösung + Dampf. In diesem sind allein durch die Fixierung des Druckes auch schon Temperatur und Phasenzusammensetzung mitbestimmt (Zahl der Freiheiten $= 2 - 3 + 2 = 1$), und wenn wir nun im Zweiphasensystem: Lösung + Dampf den Druck und die Temperatur festlegen und zwar mit denselben Zahlenwerten, wie im Dreiphasensystem, so ist damit auch die Phasenzusammensetzung bestimmt (Zahl der Freiheiten $= 2 - 2 + 2 = 2$), und zwar wegen der Übereinstimmung der Daten von Druck und Temperatur in für beide Systeme identischer Weise. Zum Überfluss haben wir uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass die Zusammensetzung der flüssigen Phase bei eigens herbeigeführter Gegenwart der festen CO_2-Phase genau ebenso gefunden wird, wie ohne letztere.

Die Sättigungsmethode besitzt den grossen Vorzug, dass man hierbei reinstes Kohlendioxyd anwenden kann, die bei der Verwendung des Kohlensäureschnees aus Bomben-CO_2 unvermeidlichen Störungen durch die Verunreinigungen des technischen Kohlendioxyds mithin wegfallen. Ausserdem ist diese Methode frei von einer Fehlerquelle, die der Abgasmethode anhaftet und noch eingehendere Erörterung finden wird, dem Verspritzen feiner Tröpfchen der flüssigen Phase infolge des Aufperlens zahlreicher kleiner Kohlensäurebläschen.

In einigen Fällen, in denen die Sättigungsmethode auf besondere Schwierigkeiten stiess, die Abgasmethode aber wegen des Verspritzungsfehlers unbrauchbar erschien, bewährte sich eine Verbesserung der Abgasmethode, darin bestehend, dass die Abgase, bevor sie der Analyse unterworfen wurden, erst noch einmal durch eine in das Bad selbst eingesenkte Kühlschlange (konzentrische Doppelspirale aus Glas) geschickt wurden (Abgasmethode mit Nachkühlung). Durch diesen Kunstgriff wurde die Rückkehr zu der beim Verlassen des Bades ursprünglich vorhanden gewesenen Phasenzusammensetzung erzwungen und die Fälschung der Dampfzusammensetzung durch verspritzte und in wärmeren Apparateteilen vergaste Lösung wieder rückgängig gemacht.

Zur Analyse der flüssigen Phase dienten ebenfalls zwei verschiedene Methoden, die direkte Methode (Pipettenmethode) und die indirekte (volumetrische) Methode.

Bei der direkten Methode wurde in das Bad eine unten zunächst

verschlossene Pipette besonderer Form (Fig. 2) eingesenkt und nach Annahme der Badtemperatur mit einer angemessenen Menge Lösung beschickt. Zu dem Zwecke wurde der im Gummistopfen *c* bewegliche, unten mit einem Kegelschliff versehene Glasstab *d* etwas angehoben, so dass Lösung von unten in die Pipette eintrat. Ein bei *b* angebrachter Baumwollpfropfen verhinderte das Eindringen von festem Kohlendioxyd. Nachdem die Pipette dann mittels des Glasstabes wieder verschlossen worden war, wurde der Inhalt durch vorsichtiges Erwärmen vergast, die Dämpfe durch die Öffnung *e* der Analysiervorrichtung zugeführt, endlich der noch verbleibende Gasrest durch bei *a* eingeleitete Luft aus der Pipette entfernt.

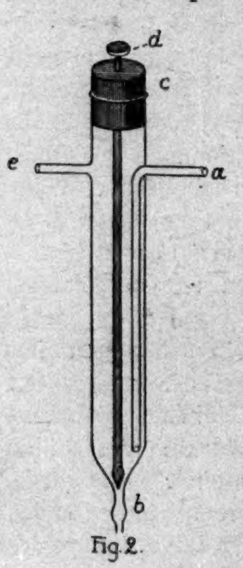


Fig. 2.

Die indirekte Methode beruht auf der Messung der Dichten einerseits des CO_2-freien flüssigen Lösungsmittels bei der Gleichgewichtstemperatur des Badgemisches, andererseits der flüssigen (mit festem CO_2 gesättigten) Gleichgewichtsphase, sowie auf der Bestimmung der Volumänderung, welche das Lösungsmittel bei der Sättigung mit Kohlendioxyd erfährt. Die Dichtebestimmung wurde mit der Westphalschen Wage ausgeführt, die Messung der Volumänderung nach dem Verfahren von O. Stern[1]). Ist d_1 die Dichte des reinen Lösungsmittels, d_2 die der gesättigten Lösung und Δv die Volumvermehrung von 1 ccm des Lösungsmittels infolge der Sättigung, alles bei Gleichgewichtstemperatur, so kommen auf $(1 + \Delta v) \cdot d_2$ g Mischung d_1 g Lösungsmittel. Damit ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmt.

d) Die Messungsergebnisse.

Ausser auf den Äthyläther, bei dem noch durch eingehendere Messungen die Lage der Kurvenäste im $t - x$-Diagramm von Roozeboom[2]) festgelegt wurde, erstreckte sich die Untersuchung auf folgende Lösungsmittel als Gleichgewichtskomponenten (nach steigender Flüchtigkeit geordnet): Äthylchlorid, Schwefeldioxyd, Methyläther, Chlor und Schwefelwasserstoff.

Der mittlere Barometerstand bei unseren Versuchen betrug 750 mm.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 461 (1913).

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 288 (1914). Hier sind statt *t* und *x* die Bezeichnungen ϑ und *c* gebraucht.

α) Das System Kohlendioxyd + Äthyläther.

Siedepunkt des Lösungsmittels bei 760 mm *Hg*: + 34·6°. Dichte der flüssigen Gleichgewichtsphase = 0·9090.

Eigentemperatur (direkt gemessen, vgl. S. 319)

$$t'_e = t - \Delta t = t - \frac{\Delta p}{\alpha_p} = t - \frac{0{\cdot}5}{63{\cdot}3} = t - 0{\cdot}008^\circ,$$

aus der Mitteltemperatur t'_m eines stark gerührten Bades von der Höhe h cm bestimmt:

$$t'_e = t'_m - \frac{\frac{h}{2}\cdot 0{\cdot}909 \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot 63{\cdot}3} = t'_m - 0{\cdot}00529\,h^\circ.$$

Hiernach berechnet sich aus den Zahlen der Tabelle 5 (S. 322) Spalte b) und c) [der Wert von a) fällt wegen zu grosser Badhöhe etwas heraus] die Eigentemperatur folgendermassen.

Das angewandte Thermometer zeigt um 0·5 mm zu hohe Drucke (vgl. Tabelle 2, S. 318), so dass als gemessener Überdruck in Spalte b) 4·5 mm, in Spalte c) 2·6 mm zu setzen ist. Dem entsprechen die Mitteltemperaturen

$$\text{b)}\quad t'_m = t + \frac{4{\cdot}5}{63{\cdot}3} = t + 0{\cdot}071^\circ,$$

$$\text{c)}\quad t'_m = t + \frac{2{\cdot}6}{63{\cdot}3} = t + 0{\cdot}041^\circ,$$

und mithin die Eigentemperaturen

$$\text{b)}\quad t'_e = t + 0{\cdot}071^\circ - 14 \cdot 0{\cdot}00529^\circ = t - 0{\cdot}003^\circ$$

$$\text{c)}\quad t'_e = t + 0{\cdot}041^\circ - 10 \cdot 0{\cdot}00529^\circ = t - 0{\cdot}012^\circ.$$

Als Mittel ergibt sich $t'_e = t - 0{\cdot}008^\circ$, wie aus der direkten Messung. Immerhin ist zu erkennen, dass aus derartig kleinen Temperaturdifferenzen die Einzelwerte durch den etwas unsicheren Wert des hydrostatischen Einflusses erheblich entstellt werden können.

Für die Gestalt des $t - x$-Diagrammes nach Roozeboom (vgl. S. 326) ergibt sich die Folgerung, dass der Punkt *C* nur ausserordentlich wenig tiefer liegen kann, als der Punkt *J*, der Sublimationspunkt des reinen Kohlendioxyds. Der Abszissenwert des Punktes *C* wurde durch die Analyse des Gleichgewichtsdampfes ermittelt.

Bestimmung der Dampfkurve *CF*. Die Zusammensetzung der Dampfphase im Dreiphasensystem (bei *C*) und im Zweiphasensystem (bei Abwesenheit von festem Kohlendioxyd, zwischen *C* und *F*) wurde nach der Sättigungsmethode bestimmt. Die gewählten Temperaturen waren: die Gleichgewichtstemperatur des Dreiphasensystems

(bei 750 mm Druck — 78·61° — 0·008° ≈ — 78·62°), der Schmelzpunkt des Chloroforms (— 63·7°), der Schmelzpunkt des Kohlenstofftetrachlorids (— 23·8°), der Eisschmelzpunkt (± 0·0°) und eine Thermostatentemperatur von + 15·2°.

Das Gasgemisch wurde durch ein Absorptionsgefäss mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet, in dem der Ätherdampf gebunden, und ein weiteres mit Natronkalk + Chlorcalcium, in dem das Kohlendioxyd zurückgehalten wurde. Durch Nachspülen mit kohlensäurefreier Luft wurden die in der Schwefelsäure gelöst gebliebenen Mengen von Kohlendioxyd quantitativ in das Gefäss mit Natronkalk übergeführt.

Tabelle 6 bringt die Versuchsergebnisse.

Tabelle 6.

Dampfphase im Gleichgewichtssystem Kohlendioxyd + Äthyläther.

Temperatur	Gewichtsmengen (g)		Molprozente			
			Einzelwerte		Mittelwerte	
	Äther	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
— 78·6°	0·0016 0·0031	1·6110 2·6194	0·06 0·07	99·94 99·93	0·065	99·935
— 63·7°	0·0121 0·0087	2·7908 2·1033	0·26 0·25	99·74 99·75	0·25	99·75
— 23·8°	0·1591 0·2327 0·2261	1·3967 2·1800 2·1177	6·21 5·99 5·97	93·79 94·01 94·03	6·1	93·9
± 0·0°	0·4204 0·3636 0·6438	0·7936 0·6836 1·2157	23·94 23·38 23·95	76·06 76·62 76·05	23·8	76·2
+ 15·2°	1·0501 0·9355 1·0626	0·7362 0·6768 0·7614	45·90 45·10 45·33	54·10 54·90 54·67	45·4	54·6

Die Strömungsgeschwindigkeit betrug etwa 0·5 l in der Stunde.

Unter der Annahme, dass die Molvolumina von Kohlendioxyd und von Ätherdampf bei den vorliegenden Konzentrationen einander gleich sind, berechnet sich aus der Dampfzusammensetzung der Partialdruck des Ätherdampfes über dem Dreiphasensystem (bei — 78·6°) zu

$$p' = \frac{0{\cdot}065 \cdot 750}{100} = 0{\cdot}49 \text{ mm } Hg,$$

also tatsächlich praktisch identisch mit dem bei der Eigentemperatur des Gleichgewichtsgemisches gemessenen Minderdrucke im Dampfdruckthermometer (s. S. 319, 324).

Bestimmung der Flüssigkeitskurve (Siedekurve) *DF*. Die Analyse der flüssigen Phase wurde bei denselben Temperaturen ausgeführt, wie die des Dampfes. Als Methode diente das direkte Verfahren (mit Verdampfungspipette); hierbei erfolgte die Trennung des Äthers vom Kohlendioxyd genau in der gleichen Weise, wie bei der

Tabelle 7.

Flüssige Phase im Gleichgewichtssystem Kohlendioxyd + Äthyläther.

Temperatur	Gewichtsmengen (g)		Molprozente			
			Einzelwerte		Mittelwerte	
	Äther	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
— 78·6°	0·5539	0·2961	52·65	47·35	52·6	47·4
	1·9088	1·0076	52·96	47·04		
	1·1293 [1]	0·5975	52·53	47·47		
	0·9353	0·5077	52·27	47·73		
— 63·7°	2·7210	0·5932	73·12	26·88	72·9	27·1
	0·4330	0·0955	72·94	27·06		
	1·1905	0·2653	72·74	27·26		
— 23·8°	1·5010	0·0642	93·29	6·71	93·3	6·7
	0·4878	0·0204	93·37	6·63		
± 0°	3·7239	0·0514	97·73	2·27	97·7	2·3
	2·3326	0·0330	97·68	3·32		
	3·8680	0·0545	97·69	2·31		
+ 15·2°	1·3240	0·0107	98·68	1·32	98·6	1·4
	1·1698	0·0100	98·48	1·52		
	2·3425	0·0194	98·61	1·39		

Dampfanalyse. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die flüssige Phase des Dreiphasensystems enthält also 52·6 Molprozent Äther, während der Dampf nur 0·065 Molprozent davon enthält. Hieraus ergibt sich mit aller Deutlichkeit, wie stark das Hineingeraten auch nur winziger Flüssigkeitsspritzer in die Abgase des Bades deren Zusammensetzung ändern kann, falls die verspritzte Flüssigkeit an wärmeren Stellen der Apparatur verdampft.

Die Ordinate des Punktes *F* hat bei 750 mm-Druck den Wert + 34·2°.

[1] In diesem Versuche war festes Kohlendioxyd zugegen (vgl. S. 325).

Bestimmung der Löslichkeitskurve DK. Von dieser Kurve wurden ausser D nur noch drei Punkte festgelegt. Es handelt sich hier um die Löslichkeit von festem Kohlendioxyd in Äther unterhalb der Gleichgewichtstemperatur des Dreiphasensystems. Diese tieferen Temperaturen sind mit der Gegenwart der Dampfphase beim alten Gleichgewichtsdrucke nicht verträglich: der Dampf kondensiert sich vollkommen. Die Messungen wurden an freier Luft ausgeführt, deren Hinzukommen die Existenz einer Gasphase ermöglicht. Für die Praxis der Messung bedeutet dieses Verfahren eine wesentliche Erleichterung; irgendwie erhebliche Störungen sind andererseits davon nicht zu erwarten. Die erforderlichen tieferen Temperaturen wurden mit genügender Konstanz (auf etwa $^1/_4{}^0$) erhalten, indem in ein CO_2-Ätherbad ein Luftstrom in angemessenem Tempo eingeleitet wurde. In dieses Kältebad wurde ein Glasgefäss von Reagensglasform gebracht und durch längeres Einleiten von gasförmigem Kohlendioxyd mit einem etwa 1 mm dicken Mantel von Kohlensäureeis an seiner Innenwand überzogen. In dieses so vorbereitete Gefäss wurde eine bei -78.6^0 gesättigte Lösung von Kohlendioxyd in Äther hineingegossen, worauf sich unter Ausscheidung von festem Kohlendioxyd der der tieferen Temperatur entsprechende Sättigungszustand einstellte. Nachdem dieser unter Rühren mit Sicherheit erreicht war, wurde die Flüssigkeit nach der Pipettenmethode analysiert, wobei die Trennung von Äther und Kohlendioxyd in der schon bekannten Weise erfolgte.

Die Tabelle 8 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 8.
Löslichkeit des festen Kohlendioxyds in Äthyläther.

Temperatur	Gewichtsmengen (g)		Molprozente			
			Einzelwerte		Mittelwerte	
	Äther	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
	0·3566	0·1745	54·85	45·15		
-83.5^0	1·5363	0·7625	54·57	45·43	54·6	45·4
	0·9171	0·4579	54·36	45·64		
	1·5810	0·5324	63·84	36·16		
-92.5^0	3·0805	1·0881	62·73	37·27	63·4	36·6
	0·4366	0·1479	63·71	36·29		
	1·2719	0·4351	63·40	36·60		
-98.0^0	2·5338	0·6407	70·06	29·94	69·4	30·6
	1·7516	0·4738	68·73	31·27		

Die Werte der Tabellen 6–8 benutzen wir nun zur Konstruktion des vollständigen $t - x$-Diagrammes für das System Kohlendioxyd + Äthyläther beim Drucke 750 mm *Hg*. Dabei fallen die Punkte *C*, *J* und *A* so nahe aneinander, dass sie in der Zeichnung, falls nicht ungewöhnliche Dimensionen gewählt werden, nicht getrennt erscheinen.

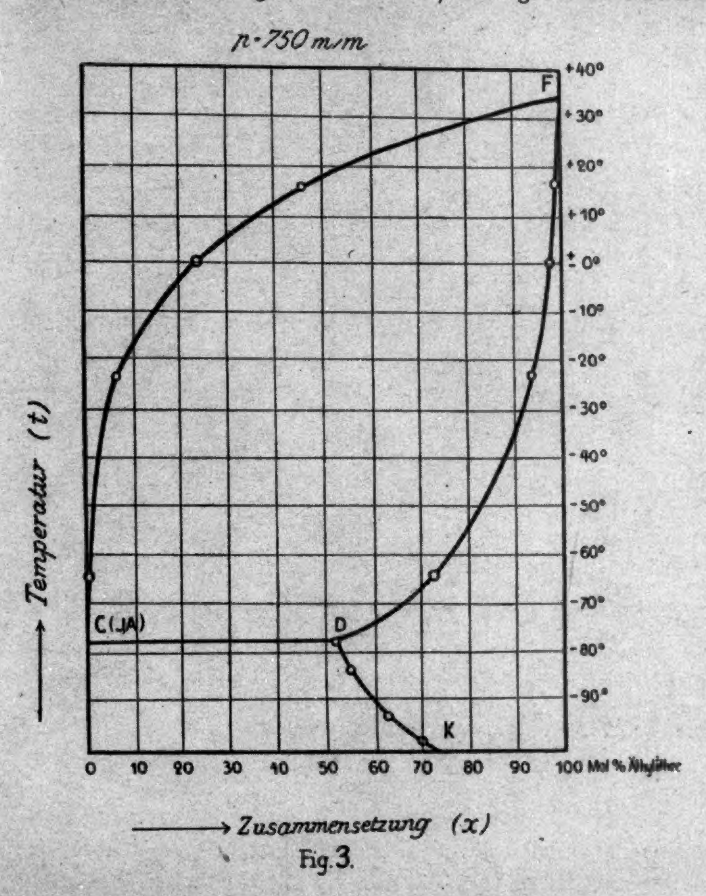


Fig. 3.

Die graphische Darstellung wird in der Fig. 3 gegeben.

Damit ist das von Roozeboom nur schematisch entworfene Diagramm im wesentlichen nunmehr experimentell festgelegt.

β) Das System Kohlendioxyd + Äthylchlorid.

Als reinstes verfügbares Präparat von Äthylchlorid wurde das Originalpräparat von Dr. Hennigs (für medizinische Zwecke) verwendet.

Normaler Siedepunkt der flüssigen Komponente: + 12·5°.
Dichte der flüssigen Gleichgewichtsphase: 1·047.

$$\text{Eigentemperatur: } t'_e = t'_m - \frac{\frac{h}{2} \cdot 1{\cdot}047 \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot 63{\cdot}3}.$$

In einem stark gerührten Bade von z. B. 10 cm Höhe wurde im Dampfdruckthermometer ein Überdruck von 3·0 mm *Hg* beobachtet. Der Eigentemperatur entspricht nach obigem eine Manometereinstellung von

$$\Delta p = + 3{\cdot}0 - 0{\cdot}5\,^{1)} - \frac{5 \cdot 1{\cdot}047 \cdot 10}{13{\cdot}55} = + 2{\cdot}5 - 3{\cdot}9 = - 1{\cdot}4 \text{ mm } Hg.$$

Die Analyse der Dampfphase wurde nach der Sättigungsmethode ausgeführt, indem eine abgemessene Menge Kohlendioxyd durch die bereits gesättigte Lösung sehr langsam (etwa 1 l in der Stunde) durchgedrückt wurde (über der Flüssigkeit herrschte dabei praktisch Atmosphärendruck). Analytisch bestimmt wurde das Äthylchlorid durch Zersetzung mit glühendem Kalk und Wägung des Chlors als Chlorsilber. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.
Zusammensetzung des Dampfes über dem Gleichgewichtssystem Kohlendioxyd + Äthylchlorid.

Durchgeleitetes Kohlendioxyd				Äthylchlorid		Molprozente	
ccm	Druck mm *Hg*	Temp.	Millimole	$gAgCl$	Millimole	C_2H_5Cl	CO_2
849	745·5	17·5°	35·2	0·0159	0·111	0·31	99·69
1698	748·0	19·5°	70·1	0·0286	0·200	0·28	99·72
849	745·5	17·5°	35·2	0·0162	0·113	0·31	99·69
					Mittel:	0·30	99·70

Unter der Voraussetzung, dass Molprozente und Volumprozente in unserem Gasgemische zusammenfallen, berechnet sich für einen mittleren Versuchsdruck von 750 mm *Hg* über dem Gleichgewichtsgemisch bei der Eigentemperatur ein Druckunterschied im Dampfdruckthermometer von

$$\Delta p = - \frac{0{\cdot}30 \cdot 750}{100} = - 2{\cdot}3 \text{ mm } Hg.$$

Beobachtet wurden, wie oben angegeben, — 1·4 mm. Die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen sind:

[1]) Thermometerkorrektion (vgl. S. 318).

$$\text{beobachtet: } \Delta t = -\frac{1\cdot 4}{63\cdot 3} = -0\cdot 022^{\circ},$$

$$\text{berechnet: } \Delta t = -\frac{2\cdot 3}{63\cdot 3} = -0\cdot 036^{\circ}.$$

Die vorliegende Differenz zwischen der beobachteten und der aus der Dampfanalyse berechneten Gleichgewichtstemperatur ist zwar relativ bedeutend, absolut aber gering. Es sei hier dahingestellt, ob Versuchsfehler bei der Auswertung des hydrostatischen Einflusses, der ja auch hier eine relativ grosse Rolle spielt, daran schuld sind, oder ob die Annahme, die analytisch bestimmten Molprozente seien gleich den Volumprozenten, nicht zutrifft. Wir haben angesichts der Geringfügigkeit der Differenz auf eine experimentelle Entscheidung durch eingehendere Versuche vorläufig verzichtet. Jedenfalls kann es keinem Zweifel unterliegen, dass auch in diesem binären System die feste Gleichgewichtsphase reines Kohlendioxyd ist. Diese Feststellung war für uns zunächst die Hauptsache.

Die Zusammensetzung der flüssigen Gleichgewichtsphase wurde nach der indirekten (volumetrischen) Methode ermittelt. Es ergaben sich folgende Werte (s. S. 326):

$$d_1 = 1\cdot 028;\; d_2 = 1\cdot 047;\; \Delta v = +0\cdot 301 \text{ ccm}.$$

Mithin sind in $(1 + 0\cdot 301) \cdot 1\cdot 047 = 1\cdot 362$ g Mischung $1\cdot 028$ g oder $75\cdot 5\,\%$ Äthylchlorid enthalten.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase zu 67·8 Molprozent Äthylchlorid und 32·2 Molprozent Kohlendioxyd.

γ) Das System Kohlendioxyd + Schwefeldioxyd.

Das Schwefeldioxyd wurde durch Eintropfenlassen von Sulfitlauge in konzentrierte Schwefelsäure gewonnen und in einer Kältemischung verflüssigt.

Normaler Siedepunkt des reinen SO_2: $-10\cdot 09^{\circ}$;
Dichte der flüssigen Gleichgewichtsphase: 1·480;

$$\text{Eigentemperatur: } t'_e = t'_m - \frac{\frac{h}{2} \cdot 1\cdot 480 \cdot 10}{13\cdot 55 \cdot 63\cdot 3}.$$

In einem stark gerührten Bade wurde bei 7 cm Badhöhe ein Überdruck von 2·2 mm am Manometer des Dampfdruckthermometers abgelesen. Für die Eigentemperatur würde sich eine Druckeinstellung von

$$\Delta p = +2\cdot 2 - 0\cdot 5 - \frac{3\cdot 5 \cdot 1\cdot 480 \cdot 10}{13\cdot 55} = 1\cdot 7 - 3\cdot 8 = -2\cdot 1 \text{ mm } Hg$$

berechnen, entsprechend einer Eigentemperatur von

$$t - \Delta T = t - \frac{2{\cdot}1}{63{\cdot}3} = t - 0{\cdot}033^{\circ}.$$

Zur Analyse der Dampfphase diente die Abgasmethode. In ein möglichst vollkommen evakuiertes Gefäss von rund 850 ccm Inhalt wurden die Abgase des Bades so langsam eingesaugt, dass der Druck über dem Bade niemals merklich vom Atmosphärendrucke abwich; nach Druckausgleich wurde das Gefäss noch einige Zeit mit den Abgasen durchspült. Im Gefässinhalte wurde einerseits die Summe von CO_2 und SO_2 durch Absorption mit Kalilauge, andererseits das SO_2 allein durch Jodtitration der Kalisalzlösung bestimmt.

Drei solcher Versuche lieferten 0·27, 0·27 und 0·29, im Mittel 0·28 Molprozente SO_2. Bei einem mittleren Barometerstand von 748 mm ergibt sich daraus der Partialdruck des Schwefeldioxyds zu 2·1 mm Hg, genau übereinstimmend mit dem Minderdrucke im Dampfdruckthermometer bei der Eigentemperatur.

Die Zusammensetzung der flüssigen Gleichgewichtsphase erfolgte nach der indirekten (volumetrischen) Methode. Es wurden folgende Werte gefunden:

$$d_1 = 1{\cdot}632;\quad d_2 = 1{\cdot}480;\quad \Delta v = +\,0{\cdot}484 \text{ ccm}.$$

Daraus ergibt sich ein Gehalt von 1·632 g SO_2 in 1·484 · 1·480 = 2·196 g Gemisch oder 74·3 % SO_2. In Molprozenten ist danach die Zusammensetzung der flüssigen Gleichgewichtsphase: 66·4 % SO_2 und 33·6 % CO_2.

δ) Das System Kohlendioxyd + Methyläther.

Der Methyläther wurde durch Erhitzen von 500 ccm Methylalkohol mit 350 ccm konzentrierter Schwefelsäure am Rückflusskühler im Ölbade auf 140° dargestellt. Der gasförmig entweichende Äther wurde in eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Für den Zweck der Verflüssigung wurde der Äther aus der Methylschwefelsäure durch Eintropfenlassen in warmes Wasser wiedergewonnen. Zur Trocknung diente hierbei ein mit frisch gebranntem Kalk gefülltes U-Rohr.

Die analytische Trennung des Methyläthers vom Kohlendioxyd erfolgte genau in der gleichen Weise, wie die des Äthyläthers.

Normaler Siedepunkt des reinen Methyläthers: — 23·7°;

Dichte der flüssigen Gleichgewichtsphase: 1·015.

In einem mässig stark gerührten Bade von 14 cm Gesamthöhe zeigte das 6 cm tief eingetauchte Dampfdruckthermometer einen Minderdruck von 6·0 mm Hg.

Bei maximaler Rührung würde die Eigentemperatur sich zu

$$t'_e = t'_m - \frac{\frac{h}{2} \cdot 1{\cdot}015 \cdot 10}{13{\cdot}55 \cdot 63{\cdot}3}$$

und die hydrostatische Korrektion zu

$$\delta p = -\frac{\frac{h}{2} \cdot 1{\cdot}015 \cdot 10}{13{\cdot}55} = -\frac{71{\cdot}05}{13{\cdot}55} = -5{\cdot}2 \text{ mm } Hg$$

berechnen.

Andererseits würde diese Korrektion bei völlig ruhigem Bade (e = Eintauchtiefe)

$$\delta' p = -\frac{e \cdot 1{\cdot}015 \cdot 10}{13{\cdot}55} = -\frac{60{\cdot}90}{13{\cdot}55} = -4{\cdot}5 \text{ mm } Hg$$

betragen.

Wir rechnen im vorliegenden Zwischenfalle mit dem Mittel — 4·9 mm Hg und gelangen so zur Eigentemperatur, entsprechend einem Minderdrucke von 6·0 + 4·9 = 10·9 mm Hg:

$$t'_e = t - \frac{10{\cdot}9^{1)}}{63{\cdot}3} = t - 0{\cdot}172^{\circ}.$$

Die Zusammensetzung der Dampfphase wurde nach der Sättigungsmethode bestimmt, die der flüssigen Gleichgewichtsphase nach der direkten (Pipetten-)Methode. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 10.

Tabelle 10.

Gleichgewichtssystem Kohlendioxyd-Methyläther.

	Gewichte (g)		Millimole		Molprozente		Molprozente (Mittel)	
	Äther	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
Dampf	0·0136	0·9747	0·30	22·15	1·31	98·69	1·35	98·65
	0·0104	0·6976	0·23	15·85	1·40	98·60		
Flüssigkeit	0·7522	1·0930	16·33	24·84	39·7	60·3	39·8	60·2
	1·2943	1·8509	28·10	42·06	40·1	59·9		
	0·8567	1·2491	18·60	28·39	39·6	60·4		

Bei einem mittleren Barometerstande von 752 mm berechnet sich aus den Dampfanalysen der Partialdruck des Methylätherdampfes zu $\frac{1{\cdot}35 \cdot 752}{100} = 10{\cdot}2$ mm Hg; ebensogross sollte der bei der Eigentemperatur

[1] Bei diesen Messungen wurde ein genau richtig zeigendes Dampfdruckthermometer verwendet.

des Gleichgewichtssystems im Dampfdruckthermometer vorgefundene Minderdruck sein. Aus der Beobachtung wurde oben in befriedigender Übereinstimmung 10·9 mm abgeleitet. Einem Minderdrucke von 10·2 mm würde eine Eigentemperatur von $t - 0{\cdot}161°$ entsprechen.

ε) Das System Kohlendioxyd + Chlor.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und bei der Temperatur des CO_2-Äthergemisches verflüssigt; normaler Siedepunkt: — 33·7°.

Entsprechend der relativ grossen Flüchtigkeit des Chlors lag die Gleichgewichtstemperatur seines Gemisches mit festem Kohlendioxyd schon recht merklich unterhalb der Sublimationstemperatur des Kohlensäureschnees. Das kam auch dadurch zum Ausdruck, dass bei dem Versuche, das Gemisch mit Hilfe eines lebhaften Stromes von reinem Kohlendioxyd zu rühren, sich sehr häufig das Zuleitungsrohr durch ausgefrorenes Kohlendioxyd verstopfte. Beimischung von etwas Chlor zum Rührgase beseitigte diesen Übelstand.

Die Dichte der flüssigen Gleichgewichtsphase wurde zu 1·591 bestimmt. Die hydrostatische Korrektion beträgt mithin bei einem kräftig gerührten Bade von h cm Höhe

$$\delta p = -\frac{\frac{h}{2} \cdot 1{\cdot}591 \cdot 10}{13{\cdot}55} \text{ mm } Hg.$$

In einem Bade von 8 cm Gesamthöhe wurde ein Minderdruck von 44·5 mm Hg beobachtet. Der Eigentemperatur würde nach Vorstehendem ein Minderdruck von $44{\cdot}5 + \frac{4 \cdot 15{\cdot}91}{13{\cdot}55} = 44{\cdot}5 + 4{\cdot}7 = 49{\cdot}2$ mm Hg entsprechen. Bei 750 mm Barometerstand bleibt mithin ein Dampfdruck des festen Kohlendioxyds von rund 700 mm Hg. In diesem Bereiche (— 78,5° bis etwa — 79·5°) beträgt der Temperaturkoeffizient des CO_2-Dampfdruckes $\frac{60{\cdot}0 \text{ mm } Hg}{C°}$. Mithin liegt die Eigentemperatur des Bades bei

$$t_e = t - \frac{49{\cdot}7\,^{1)}}{60{\cdot}0} = t - 0{\cdot}83°.$$

Die **Analyse der Dampfphase** erfolgte nach der Abgasmethode. Das Chlor wurde durch zwei Gefässe mit Jodkaliumlösung, auf die ein Chlorcalciumrohr folgte, das Kohlendioxyd durch Natronkalk + Chlorcalcium absorbiert; zum Schluss wurde die Jodkaliumlösung durch einen Luftstrom von gelöstem Kohlendioxyd befreit und die endgültige

[1]) Einschliesslich — 0·5 mm Thermometerkorrektion.

Gewichtszunahme beider Systeme bestimmt. Die Trennung war quantitativ. Dagegen stellte sich in anderer Hinsicht eine beträchtliche Schwierigkeit heraus, als die Abgase des Bades ohne weitere Vorbehandlung den absorbierenden Systemen zugeführt wurden: der Gehalt der Dämpfe an Chlor war viel höher als nach der Lage der Eigentemperatur zu erwarten war; es würde ihm eine Eigentemperatur von $t - 1{\cdot}04^\circ$ entsprochen haben. Die Ursache für diese beträchtliche Unstimmigkeit wurde in der Mitführung von Flüssigkeitsspritzern und deren Vergasung in wärmeren Apparateteilen erkannt und durch den Kunstgriff der Nachkühlung der Abgase (s. S. 325) beseitigt. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt. In der Regel wurden die Bäder während der Abgasentnahme durch ein Gemisch von Kohlendioxyd und Chlor gerührt; nur der durch *) gekennzeichnete Versuch wurde ohne Rührung ausgeführt.

Tabelle 11.

Zusammensetzung der Dampfphase im System Kohlendioxyd + Chlor.

Gewichtsmengen		Millimole		Molprozente	Volumprozente
Cl_2	CO_2	Cl_2	CO_2	Cl_2	Cl_2 [1]
0·2390	2·0698	3·37	47·04	6·68	6·72
*) 0·3755	3·1338	5·29	71·22	6·91	6·96
0·2512	2·1231	3·54	48·25	6·84	6·90
0·3439	2·8796	4·85	65·44	6·90	6·94
			Mittel:	6·8	6·9

Im Mittel enthält also die Dampfphase 6·9% Chlor und 93·1% Kohlendioxyd (dem Volum nach). Daraus berechnet sich der Partialdruck des Chlors bei einem mittleren Barometerstand von 751 mm zu 51·8 mm *Hg* und die Eigentemperatur zu $t'_e = t - 0{\cdot}86^\circ$ gegen 49·7 mm und $t - 0{\cdot}83^\circ$ entsprechend den Angaben des Dampfdruckthermometers. Auch hier ist nun also die Übereinstimmung befriedigend.

Die Zusammensetzung der flüssigen Gleichgewichtsphase wurde nach der direkten (Pipetten-)Methode ermittelt; die Trennung von Chlor und Kohlendioxyd erfolgte wie oben. Es wurden in zwei Versuchen bei 10·40 bzw. 13·95 Millimolen Gesamtmenge 17·16 bzw. 17·86 Molprozent Chlor, im Mittel also 17·5 Molprozent Cl_2 und 82·5 Molprozent CO_2 gefunden.

[1] Das Molvolum (unter Normalbedingungen) ist bei Cl_2 22·39 l, bei CO_2 22·26 l.

ζ) Das System Kohlendioxyd + Schwefelwasserstoff.

Normaler Siedepunkt des Schwefelwasserstoffs: — 60·2°.

Das Gas wurde nach dem üblichen Verfahren aus Schwefeleisen und Säure hergestellt und in einer Kältemischung aus Kohlensäureschnee und Äther verflüssigt. Bei dem Gemisch mit festem Kohlendioxyd ergab sich hier in noch weit höherem Masse die schon beim Chlorgemisch besprochene Schwierigkeit, dass das zum Rühren eingeleitete Kohlendioxyd im Einleitungsrohre festfror. Es wurde darum eine Mischung von Kohlendioxyd mit Schwefelwasserstoff etwa in dem Verhältnis, wie sie in den Abgasen vorhanden sind (3 : 1), zum Rühren benutzt.

Die Dichte der flüssigen Gleichgewichtsphase wurde zu 0·9995 bestimmt.

Hiernach ergibt sich die hydrostatische Korrektion zu

$$\delta p = - \frac{\frac{h}{2} \cdot 0{\cdot}9995 \cdot 10}{13{\cdot}55} \text{ mm } Hg.$$

In einem Bade von 8 cm Gesamthöhe wurden 183·5 mm Unterdruck im Thermometer beobachtet; mithin ist für die Eigentemperatur der Minderdruck

$$\Delta p = - 183{\cdot}5 - 0{\cdot}5\,^{1)} - \frac{4 \cdot 0{\cdot}9995 \cdot 10}{13{\cdot}55}$$

$$= - 184{\cdot}0 - 3{\cdot}0 = - 187{\cdot}0 \text{ mm } Hg.$$

Dem entspricht bei einem für die vorliegende Temperaturerniedrigung in Betracht kommenden mittleren Temperaturkoeffizienten des CO_2-Dampfdruckes von $\frac{53{\cdot}4 \text{ mm } Hg}{C^0}$ eine Eigentemperatur von

$$t'_e = t - 3{\cdot}50^0.$$

Die Zusammensetzung der Dampfphase wurde in derselben Weise, wie beim Chlorbade erörtert, zunächst durch den Verspritzungsfehler stark entstellt (es wurden sehr schwankende Ergebnisse erhalten, deren Mittelwert auf einen H_2S-Partialdruck von 224 mm Hg, entsprechend einer Eigentemperatur von t — 4·38°, führte). Schliesslich wurde auch hier die Abgasmethode mit Nachkühlung mit gutem Erfolge angewandt.

Der Schwefelwasserstoff wurde durch eine erhitzte Kupferspirale

[1]) Thermometerkorrektion.

zersetzt und aus der Gewichtszunahme des Kupfers bestimmt, das Kohlendioxyd darauf durch die Gewichtszunahme von Natronkalk + Chlorcalcium. Während der Abgasentnahme wurde das Bad gerührt. Hierbei betrug der Barometerstand im Mittel 745 mm.

Die Tabelle 12 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 12.

Zusammensetzung der Dampfphase im System $CO_2 + H_2S$.

Gewichtsmengen		Millimole		Molprozente H_2S	Volumprozente H_2S[1]
S	CO_2	H_2S	CO_2		
0·4012	1·7134	12·51	38·94	24·3	24·2
0·2311	0·9245	7·21	21·01	25·5	25·4
0·4524	1·9150	14·11	43·52	24·5	24·4
				Mittel: 24·7	24·6

Der Dampf enthält also 24·6 Volumprozent H_2S und 75·4 Volumprozent CO_2. Hieraus berechnet sich der Partialdruck des H_2S bei 738·5 mm Barometerstand, wie er bei den Messungen mit dem Dampfdruckthermometer herrschte, zu

$$\frac{24{\cdot}6 \cdot 738{\cdot}5}{100} = 181{\cdot}7 \text{ mm } Hg,$$

entsprechend einer Eigentemperatur von

$$t'_e = t - 3{\cdot}40^\circ.$$

Hier ist die Abweichung von den Ergebnissen der Messungen mit dem Dampfdruckthermometer (187·0 mm und t — 3·50°) absolut schon recht beträchtlich, wenn auch relativ gering (3 %). Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass diese (in umgekehrtem Sinne wie sonst liegende) Differenz zum Teil wenigstens auf der Verschiedenheit des Barometerstandes bei den analytischen Versuchen einerseits und bei den Temperaturmessungen andererseits beruht.

Die Analyse der flüssigen Gleichgewichtsphase wurde nach der direkten (Pipetten-)Methode ausgeführt. Zum Ausspülen diente hier, solange das Kupfer (zur Bindung des Schwefels) noch heiss war, Wasserstoff, der erst nach dem Erkalten durch Luft verdrängt wurde. Es ergaben sich auf zusammen 8·871 Millimole 6·619 Millimole H_2S oder 74·6 Molprozent H_2S und 25·4 Molprozent CO_2.

[1] Das Molvolum (unter Normalbedingungen) beträgt bei H_2S 22·14 l, bei CO_2 22·26 l.

η) Zusatz von Schwefelkohlenstoff.

Keine der Versuchsreihen α) bis ζ) ergibt eine Andeutung dafür, dass nicht reines festes Kohlendioxyd, sondern eine Verbindung davon mit der flüssigen Komponente oder auch nur eine feste Lösung der letzteren im Kohlensäureschnee den Bodenkörper des Gleichgewichtssystems bildete. Da die Bildung einer festen Lösung am ehesten beim nächsten Analogon des Kohlendioxyds, dem Schwefelkohlenstoff, erwartet werden durfte, wurde einem Gemisch von Kohlendioxyd mit Äthyläther Schwefelkohlenstoff in wechselnden Mengen zugefügt. Die Gleichgewichtstemperatur blieb aber völlig unverändert, ein Beweis dafür, dass auch hier ausschliesslich das reine feste Kohlendioxyd Bodenkörper bleibt.

ϑ) Übersicht über die Haupteigenschaften der binären Systeme.

In der Tabelle 13 sind die wesentlichen Daten für die untersuchten 6 binären Gleichgewichtssysteme mit festem Kohlendioxyd noch einmal übersichtlich zusammengestellt. Die Angaben gelten für einen Druck von 750 mm.

Tabelle 13.
Gleichgewichtssysteme von festem Kohlendioxyd mit flüssigen Lösungsmitteln (bei 750 mm *Hg*).

Lösungsmittel		Molprozente CO_2		Partialdruck des Lösungsmittels im Dampf (mm *Hg*)		Eigentemperatur — t (= — Δt)	
Stoff	Kp_{750}	Dampf	Lösung	analytisch	thermometrisch	analytisch	thermometrisch
$(C_2H_5)_2O$	+ 34·2°	99·935	47·4	0·5	0·5	— 0·008°	— 0·008°
C_2H_5Cl	+ 12°	99·70	32·2	2·3	1·4	— 0·036°	— 0·022°
SO_2	— 10·8°	99·72	33·6	2·1	2·1	— 0·033°	— 0·033°
$(CH_3)_2O$	— 24·5°	98·65	60·2	10·2	10·9	— 0·161°	— 0·172°
Cl_2	— 34·2°	93·2	17·5	51·8	49·7	— 0·86°	— 0·83°
H_2S	— 62°	75·3	25·4	181·7	187·0	— 3·40°	— 3·50°

In der vorstehenden Zusammenstellung fallen nur die analytisch gewonnenen Werte beim Äthylchlorid deutlich erkennbar aus dem Zusammenhange zwischen Flüchtigkeit und Eigentemperatur einigermassen heraus. Es muss demnach als sehr wahrscheinlich gelten, dass hier irgend eine bisher noch nicht erkannte Fehlerquelle vorhanden ist.

3. Folgerungen.

Da in den von uns untersuchten binären Systemen der Mischungen von Kohlendioxyd mit Äthyläther, Äthylchlorid, Schwefeldioxyd, Methyläther, Chlor und Schwefelwasserstoff die Eigentemperatur des Dreiphasensystems praktisch völlig dem Dampfdrucke des festen Kohlendioxyds in reinem Zustande entspricht, so ist damit nachgewiesen, dass letzteres tatsächlich die feste Phase bildet.

Alle 6 Fälle ordnen sich demnach dem von H. W. B. Roozeboom[1]) entworfenem Schema ein, zu dem auch die Mischungen mit Alkohol und mit Aceton gehören[2]). Demgemäss liegt die Gleichgewichtstemperatur überall nur um so viel unterhalb der Sublimationstemperatur

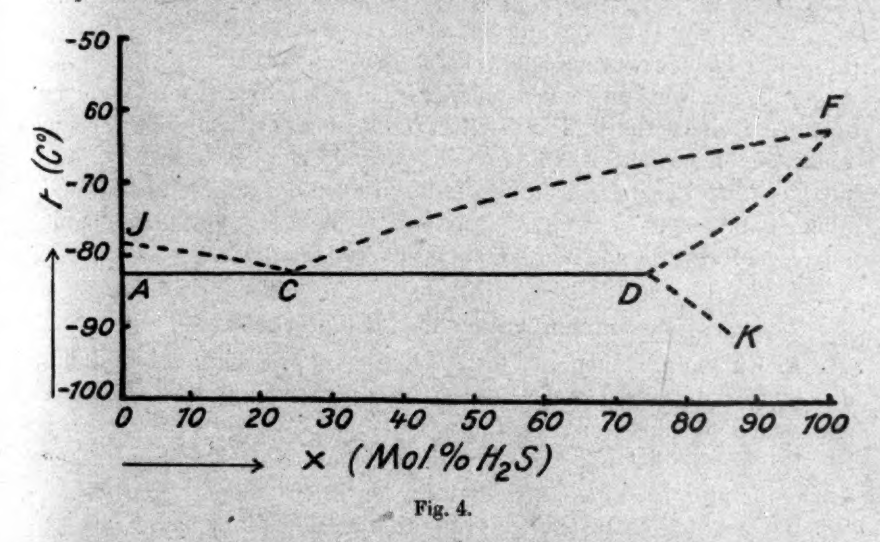


Fig. 4.

des reinen Kohlensäureschnees, wie dem Anteil der flüssigen zweiten Komponente an der Bildung der Dampfphase entspricht. Hierfür ist neben der Löslichkeit des Kohlendioxyds in dem Lösungsmittel in erster Linie die Flüchtigkeit des letzteren massgebend. Eine Temperaturerniedrigung um 0·1° erfordert schätzungsweise schon einen Siedepunkt des Lösungsmittels von — 18° (bei mittlerer CO_2-Löslichkeit).

Bei den schwerer flüchtigen Flüssigkeiten ist im Isobarenschnitt (t — x-Diagramm) die Senkung der Gleichgewichtstemperatur unter die des reinen Kohlensäureschnees wegen der Geringfügigkeit der Differenz

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte, II, 1, S. 341.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 86, 276 (1914).

nicht gut darstellbar. Deutlicher werden diese Verhältnisse schon bei der Mischung mit Schwefelwasserstoff, und hier lässt sich die Trennung des Punktes C von J und A recht gut wiedergeben. Die Fig. 4 stellt das der Fig. 3 analoge $t-x$-Diagramm dar, allerdings schematisiert, da lediglich die Punkte J, C, D und F des Kurvenbildes bekannt sind, nicht jedoch der Verlauf der Kurven CF, DF und DK im einzelnen.

Ungewöhnlich tiefe Temperaturen (z. B. im Gemisch mit Aceton), die gelegentlich beobachtet und in der Literatur angegeben worden sind, verdanken ihre Entstehung der Mitwirkung der Lösungswärme, sind also nur Zufallswerte und in ihrer vermeintlichen Bedeutung als Gleichgewichtstemperaturen aus der Literatur zu streichen.

Auch beim Gemisch mit Schwefelwasserstoff kann man den Einfluss der Lösungswärme leicht feststellen, indem man statt mit der angegebenen Mischung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff mit letzterem allein rührt. Dann tritt anstelle der erwarteten Erwärmung eine sehr merkliche Abkühlung ein, augenscheinlich deswegen, weil die (negative) Lösungswärme des festen Kohlendioxyds im überschüssig hinzukommenden Schwefelwasserstoff die bei der Verflüssigung des letzteren freiwerdende Verdampfungswärme übertrifft.

4. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

In Kältemischungen mit festem Kohlendioxyd wurde der Einfluss des hydrostatischen Druckes der Flüssigkeitssäule einwandfrei nachgewiesen und gemessen.

Es wurde die mit der „hydrostatischen Korrektion" versehene Badtemperatur als „Eigentemperatur" des Bades festgelegt.

Bei den binären Mischungen von festem Kohlendioxyd mit 6 flüssigen Komponenten wurde der zahlenmässige Zusammenhang zwischen der Eigentemperatur und der Zusammensetzung des Dampfes festgestellt und in Übereinstimmung mit der Annahme gefunden, dass der feste Bodenkörper des Gleichgewichtssystems überall reines Kohlendioxyd ist.

Der Isobarenschnitt für einen Druck von 750 mm Hg wurde bei der Mischung von Kohlendioxyd mit Äthyläther genauer bestimmt.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, August 1920.

Über die Abspaltung von Halogen aus einigen organischen Verbindungen.

Von

Arvid Hj. Hedelius.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 20.)

Die Chemie der organischen Halogenverbindungen ist während der letzten vierzig Jahre der Gegenstand einer grossen Anzahl von Untersuchungen gewesen. Nach orientierenden Versuchen von Wislicenus[1]) gibt van 't Hoff[2]) mehrere von seinem Mitarbeiter Schwab gemessene Reaktionskonstanten an für das System Monochloressigsäure und Natronlauge. Später werden die quantitativen Mitteilungen zahlreicher. Lengfeld[3]), Hecht, Conrad und Brückner[4]), Wildermann und Aisinmann[5]), Kastle und Keiser[6]), Lobry de Bruyn und Steger[7]), v. Euler[8]), Senter[9]), Holmberg[10]), Johansson[11]),

---

[1]) Ann. d. Chemie **212**, 239 (1882); siehe auch Niederist, Ann. d. Chemie **196**, 349 (1879).

[2]) Etudes sur la dynamique chimique 25, 113 (1884).

[3]) Amer. Chem. Journ. **11**, 40 (1889).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 273 (1889).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 661 (1891).

[6]) Amer. Chem. Journ. **15**, 471 (1893).

[7]) Journ. Chem. Soc. **85**, 555 (1904).

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

[9]) Journ. Chem. Soc. **91**, 460 (1907); **95**, 827 (1909); **97**, 346 (1910); **99**, 95, 1049 (1911; **101**, 2528, 2534 (1912); **109**, 681 (1916); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 511 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2318 (1912).

[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912); **80**, 573 (1912); **84**, 451 (1913); Medd. fr. K. V. A. Nobelinstitut **5**, Nr. 11 (1919).

[11]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 621 (1912).

Madsen[1]), Drushel und Simpson[2]) haben unter anderen mehr oder weniger umfassende Arbeiten auf diesem Gebiet ausgeführt. Trotz des ziemlich reichlichen Materials ist doch unsere Kenntnis von den hier besprochenen Tatsachen noch recht lückenhaft, und die Absicht der vorliegenden Abhandlung ist, auf einigen Punkten das quantitative Material zu vermehren, das zur Lösung der vorliegenden Probleme nötig ist.

Das Untersuchungsgebiet.

Folgende Substanzen sind untersucht worden: Monochloressigsäure, Monobromessigsäure, α-Brompropionsäure, Äthylenbromid, Monochloraceton und α-Bromacetessigester.

Der Reaktionsverlauf ist meistens durch azidimetrische Titrierung verfolgt worden; in gewissen Fällen ist aber auch die Halogenionisation argentometrisch gemessen, und zwar nach der Volhardschen Methode.

Die Base ist überall Natriumhydroxyd bzw. Natriumalkoholat gewesen. Als Indikator bei den azidimetrischen Titrierungen wurde immer Phenolphtalein benutzt. Lösungsmittel waren Wasser, Äthylalkohol und Dimethylaceton, die beiden letzten später nur „Alkohol“ bzw. „Aceton“ genannt.

Methodik.

Von den genannten Säuren sind Lösungen von bekanntem Gehalt hergestellt und durch Titrieren kontrolliert. Von den so erhaltenen Lösungen sind Portionen von je 20 ccm abpipettiert, und in 100 ccm Erlenmeyerkölbchen ausgegossen worden. Danach wurden 20 ccm Natronlauge von der doppelten Konzentration der Säure zugefügt, so dass das Kölbchen auf jedes Äquivalent Natronlauge ein Äquivalent des Natriumsalzes der betreffenden Säure enthalten hat. In einigen Fällen sind die Mengenverhältnisse zwischen Lauge und Salz variiert worden. Das Volumen des Reaktionsgemisches ist jedoch immer 40 ccm gewesen.

War es die Aufgabe, ein anderes Präparat als eine Säure zu untersuchen, so sind die Lösungen dadurch hergestellt worden, dass reine Präparate eingewogen und danach in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst wurden, welches in einem Messkolben bis zur Marke

---

[1]) Kritiske Studier over Basers og Alkoholaters indvirkning paa organiske Halogenforbindelser, Diss., Kopenhagen 1912.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 2453 (1917).

verdünnt wurde. Der Gehalt der Lösungen an dem betreffenden Präparat war nicht durch Titrieren zu kontrollieren, der Fehler muss aber unbeträchtlich gewesen sein und kann sicher 1% nicht erreicht haben.

Die erforderlichen Lösungen von Natronlauge sind aus kohlensäurefreiem Wasser und filtrierter, gesättigter Lösung von Natriumhydroxyd in Wasser bereitet worden, wobei zuerst etwa 1·0 norm. Lösungen hergestellt wurden. Gleichzeitig ist eine etwa 1·0 norm. Schwefelsäure bereitet worden, und der Titer der beiden Lösungen ist zur gleichen Zeit genau festgestellt worden mit Hilfe von Soda, die durch Erhitzung von eingewogenen passenden Mengen Natriumoxalat bereitet wurde. Die Normallauge wurde später auf 0·1000 norm., 0·2000 norm. usw. verdünnt, und zwar dadurch, dass berechnete Mengen der Lauge einer Bürette entnommen wurden, wonach Verdünnung mit kohlensäurefreiem Wasser in einem Messkolben stattfand.

Natriumalkoholat ist durch Auflösen von reinstmöglichen Stücken Natriummetall in absolutem Alkohol dargestellt worden. Die Konzentration des Alkoholats wurde durch Titrieren bestimmt. Bei den Versuchen sind berechnete Mengen aus einer Bürette entnommen worden; die Verdünnung auf erforderliche Konzentration geschah durch Zufügen von Alkohol aus einer anderen Bürette. Die angewandten Präparate sind von Kahlbaum oder Merck bezogen[1]; sie haben sich bei der Prüfung als genügend rein erwiesen.

Sobald die Natronlauge und die Lösung der betreffenden Halogenverbindung in dem Reaktionskolben vermischt waren, wurde der Kolben nach raschem Vorwärmen über einer Flamme in einen Thermostaten eingehängt. Die Zeit wurde gleich Null gesetzt, wenn die Erwärmung anfing. Der Thermostat enthielt 15 l Wasser und wurde mit Gas erhitzt. Zur Regulierung der Temperatur wurde ein Thermoregulator mit Toluolkugel verwendet, der bei den niederen Temperaturen vollständig befriedigend arbeitete. Bei den höheren Temperaturen konnte der Fehler jedoch zuweilen einige zehntel eines Grades erreichen. Um die Verdampfung des Wassers zu verhindern, wurde seine Oberfläche mit Paraffinöl bedeckt. Das Wasser wurde stetig durch einen Propeller gerührt, der von einem kleinen elektrischen Motor getrieben wurde.

Mit Hilfe von Bleiringen wurden die Kolben passend tief in dem Wasser gesenkt.

---

[1] Den α-Bromacetessigester verdanke ich Herrn A. Ladek.

Die Kolben wurden oben von Korken geschlossen, die mit etwa 20 cm langen, schwach gebogenen Glasröhren versehen waren, die speziell bei den höheren Temperaturen als Rückflusskühler wirkten.

Nach bestimmten Zeiten wurden die Kolben herausgenommen und ihr Inhalt in eine abpipettierte Menge Schwefelsäure ausgegossen, welche Menge genau 20 ccm von dem benutzten Alkali entsprach. Danach wurde mit Alkali zurücktitriert.

Es hat sich gezeigt, dass in sämtlichen untersuchten Fällen die Reaktion praktisch aufhört, wenn die Lösung sauer gemacht wird, auch bei Chloraceton, wo sie jedoch bemerkenswert schnell ist.

Chloraceton wurde bei 0° untersucht, da es sich zeigte, dass das Chloratom ausserordentlich leichtbeweglich ist. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass 20 ccm Chloracetonlösung und 20 ccm Natriumalkoholatlösung in verschiedenen Kolben auf 0° abgekühlt wurden, wonach die Reaktion dadurch eingeleitet wurde, dass die Lösungen so weit als möglich momentan zusammengegossen wurden, und zwar so, dass die Chloracetonlösung zur Alkoholatlösung gegeben wurde. Die Zeit wurde mittels eines Chronometers bestimmt, und die Reaktion wurde dadurch unterbrochen, dass der Kolbeninhalt in Schwefelsäure ausgegossen wurde, ganz auf dieselbe Weise wie bei den vorher genannten Versuchen.

1. Versuche mit Monochloressigsäure.

Wie schon vorher erwähnt, teilt van 't Hoff[1]) eine Anzahl von Messungen mit, die von Schwab ausgeführt worden sind, um die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems $CH_2ClCOONa + NaOH$ unter wechselnden Temperatur- und Konzentrationsbedingungen festzustellen. Einige der Schwabschen Versuche sind später von einer Anzahl von Forschern wiederholt, z. B. von von Euler[2]), der im wesentlichen Schwabs Resultate bestätigt, jedoch mit der Reservation, dass „bei den höheren Temperaturen vielleicht Schwabs K-Werte etwas zu gross“ sind.

Die unten mitgeteilten Versuche mit Monochloressigsäure beabsichtigen zum Teil einen Vergleich mit früher gewonnenen Resultaten, zum Teil auch ein Feststellen des Temperaturkoeffizienten der Reaktion.

Die Konstanten sind nach der bimolekularen Formel berechnet,

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

also

$$K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

für $a \gtrless b$, bzw.

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

für $a = b$.

Die Zahlenwerte von K sind überall mit 1000 multipliziert. a und b sind die Anfangskonzentrationen der reagierenden Substanzen, und zwar bezeichnet a die betreffende Halogenverbindung und b das Alkali. x ist die nach einer bestimmten Zeit gespaltene Menge. Die Zeit ist überall in Minuten gezählt.

Die im Text mitgeteilten Zahlenwerte sind Mittelwerte von einer wechselnden Anzahl Versuchen. Die ausführlichen Protokolle sind unter den Beilagen zu finden, und zwar unter den angegebenen Seriennummern. In dem Stab F ist der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerts berechnet nach der Formel

$$F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta)^2}{n(n-1)}},$$

wo Δ die Abweichung jedes Wertes vom Mittelwert, und n die Anzahl Versuche bezeichnet.

Tabelle 1.

$a = b = 0{\cdot}1000.$

Temperatur	1000 K	$\pm F$	Serie
55°	2·05	0·01	1
65°	6·08	0·04	2
80°	23·9	0·2	3
90°	61·8	0·4	4

Aus den Bestimmungen bei 55° und 90° wird A der Arrhenius-schen Temperaturformel[1])

$$K_{T_1} = K_{T_0} \cdot e^{\frac{A(T_1 - T_0)}{2 T_0 T_1}}$$

zu 23160 berechnet. T_0 und T_1 bezeichnen die betreffenden absoluten Temperaturen, K die Reaktionskonstanten und e die Basis der natürlichen Logarithmen. v. Euler[2]) berechnet[3]) aus seinen Werten 22600,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226 (1889).

[2]) Loc. cit.

[3]) v. Euler gibt, wie vorher oft gebräuchlich, den Wert $\frac{A}{2}$ an.

Arrhenius aber berechnet aus Schwabs Zahlen 26120. Der letztgenannte Wert dürfte zu hoch sein. Mit ziemlich grosser Sicherheit könnte man

$$A = 23000 \pm 1000$$

setzen.

Nach Versuchen von Johansson[1]) ist die Reaktionskonstante bei 25° gleich 0·053. Ist $A = 23160$ und mein Wert der Konstante bei 55° richtig, so sollte sie 0·059 betragen, was ja als gute Übereinstimmung anzusehen ist.

Auch ein paar Versuche, die Wirkung von grösseren Mengen Neutralsalz, in diesem Falle Kochsalz, zu bestimmen, sind gemacht worden.

Tabelle 2.

Temperatur	a	b	Salzmenge g pro 40 ccm	1000 K ohne	1000 K mit	Vergrösserung %	Serie	Bestimmt von
65°	0·1	0·1	1·4	6·0	8·5	42	—	v. Euler
65°	0·1	0·1	5	6·1	11·1	82	5	Verfasser
80°	0·2	0·1	10	23·9	42·5	78	6	Verfasser

Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich, dass die katalytische Wirkung mit steigender Konzentration recht stark abnimmt.

Ferner sind einige Versuche dem Zusammenhang zwischen Konzentrationsänderungen und Reaktionsgeschwindigkeit gewidmet.

Tabelle 3.

Temperatur	a	b	1000 K	$\pm F$	Serie
65°	0·1	0·1	6·08	0·04	2
65°	0·2	0·1	6·2	0·05	7
80°	0·1	0·1	23·9	0·2	3
80°	0·2	0·1	26·9	0·2	8
80°	0·1	0·2	26·6	0·3	9
80°	0·2	0·2	27·9	0·4	10

Aus diesen Zahlen ist qualitativ derselbe Schluss zu ziehen, den van 't Hoff[2]) daraus gezogen hat, nämlich dass höhere Konzentration eine Beschleunigung des Vorgangs bewirkt. Bei Verdoppelung der Konzentration erhöht sich nämlich K um etwa 17%. Der kleine

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

Unterschied zwischen den Serien 8 und 9 liegt dagegen sicher innerhalb der Fehlergrenzen.

v. Euler[1]) hat die Reaktionsgeschwindigkeiten des hier besprochenen Systems in wässeriger Lösung und in 45 %igem Alkohol untersucht und hat dabei gefunden, dass dieselben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gleich waren. Diese Angabe kann ich bestätigen, ich habe aber gefunden, dass die Konstanten recht stark steigen, wenn die Alkoholkonzentration noch weiter erhöht wird.

Tabelle 4.

$a = b = 0{\cdot}0500.$

Temperatur	Alkohol %	1000 K	Serie
65°	0	6·08	2
65°	96	16·5	11
75°	0	14·4	12
75°	50	14·3	13
75°	75	18·8	14
75°	96	46·3	15

Aus den beiden K-Werten bei 96 % Alkoholkonzentration berechnet sich A zu 24200, was also nur unwesentlich von dem vorher besprochenen Wert sich unterscheidet.

Äthoxyessigsäure[2]) wird also in überwiegendem Masse gebildet zuerst, wenn die Alkoholkonzentration über 50 % gewachsen ist (vgl. weiter unten bei Bromessigsäure).

2. Versuche mit Monobromessigsäure.

Da es von Interesse zu sein schien, einen Vergleich zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten von Chlor- und Bromessigsäure zu erhalten, habe ich einige Versuche auch mit Monobromessigsäure ausgeführt, welche jedoch auf zwei Temperaturen begrenzt worden sind.

In der früheren Literatur findet man einen Versuch von v. Euler[3]) und später hat auch Senter[4]) eine Reihe von Untersuchungen hierüber ausgeführt. Endlich werden auch einige solche Reaktionen von Johansson[5]) besprochen. Mit der Spaltung von Monobromessigsäure

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. einige Angaben von Senter.

[3]) Loc. cit.

[4]) Journ. Chem. Soc. **101**, 2534 (1912); **109**, 681 (1916).

[5]) Loc. cit.

selbst und der Monobromacetate haben sich auch mehrere Autoren beschäftigt[1]).

Aus den K-Werten bei 65° und 75°, die für verschiedene Lösungsmittel in der Tabelle 5 angegeben sind, berechnet sich A zu

Tabelle 5.

$a = b = 0.0500$[2]).

Temperatur	Alkohol %	1000 K	1000 K berechnet	Serie	Bestimmt von
25°	0	2·65	3·09	—	Johansson
50°	0	31·2	36·7	—	Senter
65°	0	195	—	—	v. Euler
65°	0	151	—	16	Verfasser
65°	35	166	—	17	
65°	50	188	—	18	
65°	75	258	—	19	
75°	0	365	—	20	
75°	35	402	—	21	
75°	50	444	—	22	
75°	75	613	—	23	

20600. Die vier Berechnungen stimmen auf 1% überein. Es ist also einleuchtend, dass der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion niedriger ist als derjenige der entsprechenden Reaktion mit Chloressigsäure, und auch, dass die Bildung von Oxy- und Äthoxyessigsäure auf dieselbe Weise von Temperaturänderungen beeinflusst wird.

Weil Natriumbromacetat in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist, sind die Untersuchungen nicht weiter ausgedehnt worden, als bis 75% Alkohol.

Nach meinen Versuchen sollte v. Eulers K-Wert bei 65° ein wenig zu hoch sein. Senters Wert bei 50° stimmt mit dem von mir berechneten recht gut überein, was auch der Fall ist mit dem von Johansson gefundenen Wert bei 25° und dem von mir berechneten.

Tabelle 6.

Temperatur	Lösungsmittel	1000 K Cl-Säure	1000 K Br-Säure	Verhältnis
65°	Wasser	6·1	151	1 : 24·8
75°	Wasser	14·4	365	1 : 25·4
75°	50% Alkohol	14·3	444	1 : 30·8
75°	75% Alkohol	18·8	613	1 : 32·6

[1]) Z. B. Kastle und Keiser (loc. cit.), Drushel und Simpson (loc. cit.).

[2]) Exakt nur für Verfassers Versuche.

Nach Drushel und Simpson[1]) sind die relativen Reaktionsfähigkeiten für Chlor- und Bromessigsäure 1·2 : 26 oder 1 : 21·7. Für alkalische Lösungen sind aus meinen Zahlen oben genannte Werte (Tab. 6) zu berechnen.

In alkalischen Lösungen scheinen also die relativen Reaktionsfähigkeiten sich mehr als in sauren zu unterscheiden, was in noch höherem Grad der Fall wird, wenn man die sauren wässerigen Lösungen mit den alkoholisch-alkalischen Lösungen vergleicht.

3. Versuche mit α-Brompropionsäure.

Madsen[2]) führt in seiner Abhandlung eine Diskussion von den Reaktionen der α-Brompropionsäure in methylalkoholischer Lösung, wodurch er zum Resultat gelangt, dass die besprochene Reaktion fast monomolekular verläuft. Senter[3]) hat dieselbe Reaktion im System Äthylalkohol-Wasser diskutiert. Er äussert unter anderem folgendes darüber: „It is interesting to note, that there is a maximum rate of reaction in the solution containing 25 per cent. by volume of alcohol. As the results given in the present and previous papers show that the change is a highly complicated one, at least four simultaneous reactions taking place, namely, the action of ethyl alcohol, sodium ethoxide, water and sodium hydroxide respectively on sodiumbromopropionate, there is no advantage in discussing the results more fully at the present stage."

Meine Versuche zeigen in derselben Richtung und verweisen auch auf die Notwendigkeit, sehr umfassende Untersuchungen anzustellen, ehe man bestimmte Schlüsse von dem Mechanismus der Reaktion ziehen kann.

Aus den Versuchsprotokollen Serien 24—31 geht deutlich hervor, dass bestimmte Schlüsse aus den dort mitgeteilten Zahlen nicht zu ziehen sind. Die Reaktion lässt sich nicht durch die einfachen Formeln berechnen, und die angeführten „Mittelwerte" sind, wie auch Madsens und Senters, ziemlich willkürlich und geben nur einen Begriff von der Grössenordnung der Konstanten.

Aus den mit der bimolekularen Formel berechneten Werten bei 55° und 65° in wässeriger Lösung ergibt sich $A = 29200$. Die Grössenordnung ist also dieselbe wie bei den vorher diskutierten Reaktionen,

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Journ. Chem. Soc. London **109**, 681 (1916).

Tabelle 7[1].
$a = b = 0.0500.$

Temperatur	Lösungsmittel	1000 K	1000 C	Serie
55°	Wasser	60·1	2·6	24
65°	Wasser	225	9·0	25
75°	Wasser	—	27·8	26
65°	35% Alkohol	260	9·7	27
65°	50% Alkohol	232	9·0	28
65°	75% Alkohol	220	8·5	29
70°	50% Alkohol	c : a 460	15·9	30
70°	75% Alkohol	c : a 410	14·4	31

der Wert ist um etwa 30% höher. Wegen des komplizierten Charakters der Reaktion kann natürlich kein sicherer Wert angeführt werden.

α-Brompropionsäure ist in wässeriger Lösung wenig beständig, was in noch höherem Grade mit ihrem Natriumsalz der Fall ist.

Tabelle 8.
Temperatur 65°.

Stoff	1000 C	Serie
Säure	1·15	32
Salz	6·6	33
Salz und Lauge	9·0	25

Die Konstanten sinken mit der Zeit, was wahrscheinlich der zunehmenden Azidität der Lösung zuzuschreiben ist.

4. Versuche mit Äthylenbromid.

Es ist mir nicht gelungen, in der Literatur etwas zu finden über Geschwindigkeitsmessungen am System Äthylenbromid und Alkali. An qualitativen Angaben fehlt es jedoch nicht. Lengfeld[2]) betont, dass das erste Bromatom ganz leichtbeweglich zu sein scheint, das andere aber reagiert sehr träge. Er äussert: „We notice, that up to a certain point, peculiar to each, ethylene and tertiary butyl bromides decompose very rapidly, but that as soon as this point is reached the decomposition proceeds very slowly. As the decomposition, however,

[1]) In dem Stab 1000 K sind die Konstanten nach der bimolekularen Formel berechnet, in dem Stab 1000 C nach der monomolekularen. Die bimolekular berechneten Konstanten steigen immer mit der Zeit mehr oder weniger an, die monomolekular berechneten sinken.

[2]) Loc. cit.

progresses beyond this point, the phenomenon can scarcely be due to the establishment of equilibrium between the reacting bodies and the products of the reaction. It appears more probable that these bromides are entirely decomposed, and that other organic bromides, difficultly decomponable, are among the products. This view is strengthened by the fact that the critical point in the case of the ethylene bromide is the point at which half the bromine has been abstracted by the sodic hydrate. This corresponds to the formation of vinyl bromide: $C_2H_4Br_2 + NaOH = C_2H_3Br + NaBr + H_2O$; and Wislicenus[1]) has shown the stability of vinyl compounds.“ Wildermann und Aisinmann[2]), die auch diese Reaktion untersucht haben, sagen: „Bei der Untersuchung der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die ungesättigten Monohalogenderivate, welche bei der Abspaltung des ersten Halogenwasserstoffs aus den Dihalogenderivaten Äthylenbromid (u. a.) erhalten wurden, ergab sich, dass bei 40° die Abspaltung des zweiten Bromwasserstoffs sogar nach 3—4 Tagen nur beim Monobromamylen- und propylenbromid kaum nachweisbar ist, bei den anderen nicht nachweisbar.“

Die vorliegenden Untersuchungen berühren nur Reaktionen mit Natriumhydroxyd bzw. Natriumalkoholat, weshalb Wildermanns Angabe nicht direkt als falsch bezeichnet werden kann. Lengfeld hat aber einen Vergleich zwischen den Einwirkungen der beiden Basen KOH und $NaOH$ auf Äthylenbromid gemacht in dem ersten Stadium der Reaktion, wobei er unter denselben Bedingungen und in denselben Zeiten 40·96 % Spaltung mit Natriumhydroxyd bzw. 41·68 % mit Kaliumhydroxyd erreichte. Es scheint auch a priori unwahrscheinlich, dass beträchtliche Differenzen in der Wirkung von Kalium- und Natriumhydroxyd vorhanden sein sollten.

Lengfeld glaubt, dass eine Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet, wobei Vinylbromid gebildet wird. Dies scheint jedoch nicht ganz sicher zu sein, denn unter solchen Umständen wäre zu vermuten, dass die Reaktion monomolekular verliefe, was aber nicht der Fall ist. Ferner entsteht ein Produkt, das Brom nicht addiert, daher ist es also unwahrscheinlich, dass es eine Doppelbindung enthält. Man könnte annehmen, dass vielleicht eine einfache Substitution stattfände, etwa nach der Formel

$$\begin{array}{c} H_2CBr \\ | \\ H_2CBr \end{array} + NaOH_2H_5 = \begin{array}{c} H_2CBr \\ | \\ H_2COC_2H_5 \end{array} + NaBr,$$

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

wo also Äthyl-(β-bromäthyl)äther gebildet werden sollte. Gegen diese Ansicht spricht die bestimmte Mitteilung von Karvonen[1]), wo er betont, dass β-halogenäther überhaupt nicht auf diese Weise gebildet werden können. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, die Frage weiter zu diskutieren, vielmehr habe ich mich auf die kinetische Behandlung der Reaktion beschränkt.

Beim Ausführen der Versuche wurde zunächst eine Lösung von Äthylenbromid hergestellt, die zehntelnormal in Hinsicht auf Brom war. Wie die eben genannten Verfasser hervorgehoben haben, ging die Reaktion in zwei Stufen, und zwar so, dass die erste Stufe dem ersten

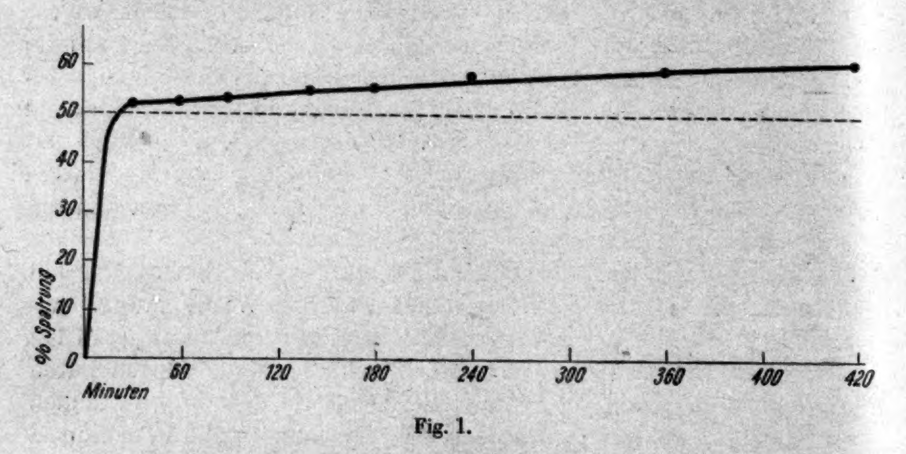


Fig. 1.

Bromatom entsprach. Die Grössenordnung der Geschwindigkeit der letzten Reaktion war um drei Potenzen von 10 kleiner als die der ersten.

Kleine Mengen Wasser scheinen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben.

Die Geschwindigkeit der primären Reaktion bei 75° ist nicht gemessen wegen der technischen Schwierigkeiten, einer so rapiden Reaktion mit der hinreichenden Genauigkeit zu folgen. Aus den K-Werten bei 30° und 45° berechnet sich A zu 22000. Daraus erhält man bei 75° 1000 K gleich 8750, und von dem Aussehen der Kurve (Fig. 1) kann man sich überzeugen, dass dieser Wert jedenfalls nicht unwahrscheinlich ist.

Um zu sehen, ob Äthylenbromid und Natriumhydroxyd analog reagieren, sind eine Anzahl von Messungen gemacht worden, wo das

1) Ann. Acad. Scient. Fennicae Ser. III (1913).

Tabelle 9.

Temp.	a	b	Lösungsmittel	1000 K	$\pm F$	Serie
30°	0·025	0·050	100 % Alkohol	113	4	34
45°	0·025	0·050	100 % Alkohol	649	8	35
45°	0·025	0·050	Alkohol + 3 äqv. Wasser	639	14	36
45°	0·050	0·050	100 % Alkohol	619	10	37
75°	0·025	0·050	100 % Alkohol	2·8	0·1	38[1])

Lösungsmittel eine Mischung von Aceton und Wasser gewesen ist. Der Gehalt des Lösungsmittels an Aceton hat zwischen 40 % und 66 % variiert, und es hat sich gezeigt, dass diese Grenzen nicht wesentlich überschritten werden könnten, weil das Natriumhydroxyd in stärkerem Aceton nicht genügend löslich war und das Äthylenbromid bei Gegenwart von viel Wasser sich als Emulsion abschied.

Wie in alkoholischer Lösung fand der erste Teil der Reaktion mit ziemlich grosser Geschwindigkeit statt, der letzte ging aber sehr viel langsamer.

Tabelle 10.

Temp.	Acetongehalt	a	b	1000 K	Serie
45°	66 %	0·050	0·025	386	39
50°	66 %	0·050	0·025	773	40
50°	50 %	0·050	0·025	431	41
50°	40 %	0·050	0·025	273	42

Der Gehalt des Lösungsmittels an Aceton spielt offenbar eine beträchtliche Rolle. Es ist aus Tabelle 10 ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit fast dreimal grösser wird, wenn der Acetongehalt von 40 auf 66 % steigt. A lässt sich nicht mit Sicherheit berechnen wegen des kleinen Temperaturintervalls, aber aus den Werten bei 66 % Acetongehalt und 45° bzw. 50° erhält man 28000. Es scheint, als ob diese Reaktion, vorausgesetzt, dass Aceton in genügenden Mengen anwesend ist, noch etwas schneller ginge als in alkoholischer Lösung. Sind die

[1]) Bemerkung zur Serie 38. Um einigermassen sichere Resultate zu erhalten, habe ich die vier ersten Werte bei der Berechnung des Mittelwerts der Konstante nicht mitgenommen, weil es mir klar war, dass die erste Reaktion sich beim Erreichen der 50 %-Spaltungsgrenze noch nicht quantitativ abgespielt haben konnte. Theoretisch geht sie ja überhaupt nie zum Schluss; wenn aber mehr als 10 % vom zweiten Atom reagiert hatte, war der Betrag der ersten Reaktion so klein, dass er versäumt werden konnte, was auch indirekt aus den guten Konstanten hervorgeht.

beiden Reaktionen überhaupt analog, so liegt ja darin nichts unwahrscheinliches, den OH reagiert wohl leichter als OC_2H_5.

Rein chemische Untersuchungen an den Reaktionsprodukten habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt auszuführen.

5. Versuche mit Monochloraceton.

Die Literatur enthält keine quantitativen Angaben des Reaktionsvermögens oder der Reaktionsbedingungen dieses Körpers. Das einzige, was ich gefunden habe, ist Beilsteins Angabe, dass Chloraceton sich bräunt bei Zugabe von Pottasche.

Die Lösungen wurden von einem frisch destillierten Präparat auf dieselbe Weise wie bei Äthylenbromid bereitet.

Vorläufige Versuche zeigten, dass das Chloratom äusserst leicht beweglich war. Bei 20° hatte sich in 15 Minuten etwa 75% der Reaktion abgespielt. Das eigentümliche traf jedoch ein, dass trotz längerem Stehen und auch Erwärmen die Reaktion fast gar nicht weiter ging, wenigstens so viel der Verlauf durch Laugenverbrauch zu messen war.

Sobald das Alkali zu dem Chloraceton zugegeben worden war, nahm die Lösung eine hellgelbe Farbe an, die allmählich stärker wurde. An dem Punkte, wo die Reaktion, wenigstens der Teil davon, der sich schnell abspielte, zu Ende gegangen zu sein schien, wurde die Farbe der Lösung braun, und bald wurde die braune Farbe so stark, dass eine 0·05 norm. Lösung kaum durchscheinend war. Dieses letztgenannte Stadium wurde in einem Kolben erreicht, dessen Inhalt 40 Minuten gekocht worden war. Es war natürlich unter solchen Umständen nicht möglich, eine genaue Titrierung auszuführen; die Spaltung dürfte (dem Verschwinden des Alkoholats zufolge) etwa 92% betragen haben.

Um der Reaktion in den früheren Stadien folgen zu können, war es nötig, bei 0° zu arbeiten. Die Reaktionsgeschwindigkeit war aber auch hier sehr gross, wenigstens am Anfang der Reaktion. Konstanten anzugeben ist aber nicht möglich. Im Laufe von 15 Minuten sinken sie nämlich mit einer Potenz von 10, wenn man die Ausgangskonzentration als Basis der Berechnung verwendet, sei es, dass man sie nach der monomolekularen oder bimolekularen Formel berechnet hat.

Zunächst wurde eine Untersuchung auf einem Reaktionsgemisch gemacht, das äquivalente Mengen Chloraceton und Natriumalkoholat enthielt, und zwar war die Konzentration 0·05 norm. Mit diesen

Lösungen wurde eine Spaltung von 60 % in 15 Minuten erreicht (vgl. Fig. 2). Es erwies sich aber, dass die doppelte Alkoholatmenge den Spaltungsbetrag nach 15 Minuten nicht wesentlich verschob. Dagegen ging sie weiter, wenn nur 1/2 äquivalent Alkoholat benutzt wurde. Nach 15 Minuten entsprach die Spaltung dem Verschwinden von 91 bis 93 % der Alkoholatmenge.

Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches auf 0·025 norm. ging die Reaktion, wie es ja auch zu erwarten war, etwas langsamer. Schliesslich wurde festgestellt, dass die Reaktion in 75 %igem Alkohol fast identisch war mit der in 100 %igem.

Der Spaltungsbetrag ist nicht nur durch azidimetrische, sondern auch durch argentometrische Titrierung bestimmt. Auf diese Weise

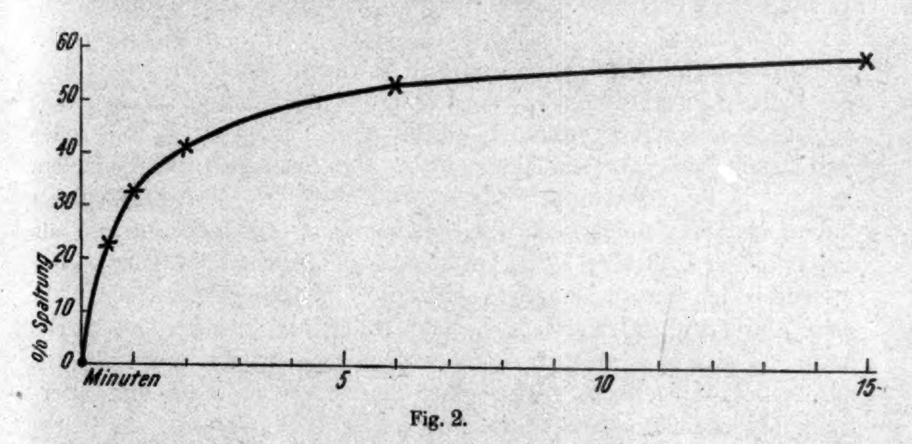


Fig. 2.

habe ich konstatieren können, dass das Chlor in demselben Masse ionisiert wird wie das Alkoholat verschwindet. Die Chlorbestimmung wurde erst ausgeführt, als ich mich überzeugt hatte, dass weder Silbernitrat, Salpetersäure, Schwefelsäure noch Natriumion in saurer Lösung Chlor aus dem Chloraceton abzuscheiden vermochte, auch nicht nach 6 Stunden.

Diese Bestimmung wurde so ausgeführt, dass ein gewisser Teil des Reaktionsgemisches abpipettiert und zu argentometrischer Titration verwendet wurde; der Rückstand wurde auf gewöhnliche Weise geprüft.

Nimmt man nur auf die letztgenannten Tatsachen Rücksicht, so könnte man eine Reaktion nach der Formel

$$CH_3COCH_2Cl + NaOC_2H_5 = CH_3COCH_2OC_2H_5 + NaCl$$

annehmen. Die früher besprochenen eigentümlichen Reaktionsverhältnisse deuten jedoch darauf, dass der Vorgang ein recht komplizierter ist.

6. Versuche mit α-Bromacetessigester.

Um darüber klar zu werden, ob auch andere Verbindungen mit Halogen in der Nähe einer Ketogruppe etwa auf dieselben Weise wie Chloraceton reagieren, habe ich α-Bromacetessigester untersucht. Das Präparat war nicht ganz rein, es enthielt etwas Bromwasserstoff, und es stand mir davon so wenig zur Verfügung, dass es nicht zur Reinigung genügte.

5 g des Präparats wurden eingewogen, in 96%igem Alkohol gelöst und auf 200 ccm verdünnt. Zunächst habe ich versucht, den Bromwasserstoff durch Titrierung mit Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator zu bestimmen. Es zeigte sich aber kein deutlicher Umschlag weder beim Verdünnen des Alkohols mit mehr Wasser oder bei Zugabe von mehr Indikatorlösung. Der Laugenverbrauch deutete auf ein Bromwasserstoffgehalt von etwa 30% des Gewichtes. Dann habe ich aber gefunden, dass bei Verwendung von Methylorange als Indikator der Umschlag schon bei Zugabe von einem Viertel der vorher erforderlichen Laugenmenge eintrat. Der Umschlagspunkt war nicht exakt festzustellen, weil die Lösung selbst eine rötlichgelbe Farbe hatte; es war aber möglich, auf 1—2% Laugenzugabe denselben anzugeben. Leider war es also nicht zu vermeiden, dass die Untersuchung recht viel an Genauigkeit zu wünschen übrig liess. Auf diese Weise wurden 7% Bromwasserstoff gefunden.

Auf dem jetzigen Stand der Untersuchungen scheint es noch nicht möglich anzugeben, was die Ursache der grossen Verschiedenheit zwischen den beiden Titrierungen sein kann.

Aus den Titrierungszahlen wurde berechnet, dass die vorhandene Lösung in Hinsicht auf α-Bromacetessigester 0·112 norm. war. Die dritte Dezimalstelle ist unsicher.

Die Versuche wurden wie vorher ausgeführt, und zwar wurde die äquivalente Alkoholatmenge verwendet.

Ein Vorversuch hatte ergeben, dass das Bromatom des Esters im Vergleich zu dem Chloratom des Chloracetons sehr stabil ist, denn nach 5 Minuten Einwirkung bei 16° war noch keine sicher zu bestimmende Spaltung wahrzunehmen.

Daher wurde bei 40° eine Versuchsserie ausgeführt, die die Grössen-

ordnung des Geschwindigkeitskoeffizienten ergab, und zwar wurde 1000 K gleich etwa 800 gefunden[1]).

Trotz der Ungenauigkeit dürfte man jedoch aus den gefundenen Zahlen den Schluss ziehen können, dass die bei Chloraceton wahrgenommene eigentümliche Verlangsamung der Reaktion hier nicht stattfindet, vielmehr scheint die Reaktion eine rein bimolekulare zu sein. Die Ketogruppe dürfte also nicht die direkte Ursache des besprochenen Verhaltens von Chloraceton sein. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass man es dort mit einer Polymerisationserscheinung zu tun hat.

Beilagen.

1. Versuche mit Monochloressigsäure.

Serie 1. Temp. 55°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}1$.

Min.	120	120	240	240	360	360	480	480	540	540	600	600	660	660
x	0·0024	24	47	475	675	685	87	90	995	985	0·011	1105	1195	120

1000 K Mittel: 2·05.

Serie 2. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}1$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300	360	360
x	0·00355	360	70	69	0·0100	100	128	126	1o2	152	172	175

1000 K Mittel: 6·08.

Serie 3. Temp. 80°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}1$.

Min.	60	63	120	120	180	180	240	240	300	300	360	360
x	0·0120	124	223	227	305	303	364	363	417	427	463	461

1000 K Mittel: 23·9.

Serie 4. Temp. 90°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}1$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300	360	360
x	0·0267	2625	433	429	533	5395	598	597	649	646	686	687

1000 K Mittel: 61·8.

Serie 5. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser mit 12·5 g Natriumchlorid pro 100 ccm. $a = b = 0{\cdot}1$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300	360	360
x	0·0061	605	0·0117	117	1685	169	219	214	251	244	281	288

1000 K Mittel: 11·1.

---

[1]) Dass die gefundenen Zahlen nicht mehr als zwischen 710—830 variieren (Serie 51), ist vielleicht nur ein Zufall. Es ist nicht unmöglich, dass die wahre Konstante um etwa 25 % von dem gefundenen Wert abweicht.

Serie 6. Temp. 80°. Lösungsmittel: Wasser mit 25 g Natriumchlorid pro 100 ccm.
$a = 0·2$ $b = 0·1$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300
x	0·0362	373	581	563	709	718	765	786	822	817

1000 K Mittel: 42·5.

Serie 7. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser. $a = 0·2$ $b = 0·1$.

Min.	120	120	180	180	240	240	300	300
x	0·0134	132	191	186	249	238	298	304

1000 K Mittel: 6·2.

Serie 8. Temp. 80°. Lösungsmittel: Wasser. $a = 0·2$ $b = 0·1$.

Min.	60	120	120	180	180	240	240	300	300	360	360
x	0·0246	426	427	556	560	561	648	712	712	769	782

1000 K Mittel: 26·9.

Serie 9. Temp. 80°. Lösungsmittel: Wasser. $a = 0·1$ $b = 0·2$.

Min.	180	180	240	240	360	360
x	559	558	0·0635	646	7525	758

1000 K Mittel: 26·6.

Serie 10. Temp. 80°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0·2$.

Min.	60	60	180	180	240	240	300	300
x	0·0482	494	0·1096	1082	1159	1170	1266	1259

1000 K Mittel: 27·9.

Serie 11. Temp. 65°. Lösungsmittel: 96% Alkohol. $a = b = 0·05$.

Min.	60	60	180	180	240	240	300	300
x	0·00235	2525	6275	640	8175	840	945	995

1000 K Mittel: 16·5.

Serie 12. Temp. 75°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0·05$.

Min.	120	120	180	180	210	210
x	0·043	40	58	55	65	65

1000 K Mittel: 14·4.

Serie 13. Temp. 75°. Lösungsmittel: 50% Alkohol. $a = b = 0·05$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300
x	0·002025	205	405	375	570	600	740	720	860	890

1000 K Mittel: 14·3.

Serie 14. Temp. 75°. Lösungsmittel: 75% Alkohol. $a = b = 0·05$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300
x	0·0027	28	53	495	715	705	935	94	0·0105	1075

1000 K Mittel: 18·8.

Serie 15. Temp. 75°. Lösungsmittel: 96% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	60	60	120	120	180	180	240	240	300	300
x	0·00585	595	0·01095	107	1475	1485	177	182	2045	2055

1000 K Mittel: 46·3.

2. Versuche mit Monobromessigsäure.

Serie 16. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	45	60	75	90
x	0·0127	156	1825	202

1000 K Mittel: 151.

Serie 17. Temp. 65°. Lösungsmittel: 35% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	75	90	120
x	0·0097	0·0135	165	1935	216	2525

1000 K Mittel: 166.

Serie 18. Temp. 65°. Lösungsmittel: 50% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	75	90	120
x	0·0108	1475	178	2065	231	2675

1000 K Mittel: 188.

Serie 19. Temp. 65°. Lösungsmittel: 75% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	75	90
x	0·01365	1895	2225	246	266

1000 K Mittel: 258.

Serie 20. Temp. 75°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	45	60	60	75
x	0·0177	222	225	2605	2625	2935

1000 K Mittel: 365.

Serie 21. Temp. 75°. Lösungsmittel: 35% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	75	90
x	0·0187	235	2735	3015	3255

1000 K Mittel: 402.

Serie 22. Temp. 75°. Lösungsmittel: 50% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	45	60	60	75	92
x	0·01935	247	253	284	2875	3145	338

1000 K Mittel: 444.

Serie 23. Temp. 75°. Lösungsmittel: 75% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	30	45	45	60	60
x	0·0239	2385	2915	2905	325	3215

1000 K Mittel: 613.

3. Versuche mit α-Brompropionsäure.

Serie 24. Temp. 55°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	60	90	150
x	0·0077	105	154

1000 K Mittel: 60·1. 1000 C Mittel: 2·6.

Serie 25. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	20	46	60	75
x	0·0088	0·01705	1995	2375

1000 K Mittel: 225. 1000 C Mittel: 9·0.

Serie 26. Temp. 75°. Lösungsmittel: Wasser. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	47	60	75
x	0·02965	3625	405	429

1000 C Mittel: 27·8.

Serie 27. Temp. 65°. Lösungsmittel: 35% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	31	45	60	75
x	0·01495	181	2125	2455

1000 K Mittel: 260. 1000 C Mittel: 9·7.

Serie 28. Temp. 65°. Lösungsmittel: 50% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	76
x	0·0126	1725	205	239

1000 K Mittel: 232. 1000 C Mittel: 9·0.

Serie 29. Temp. 65°. Lösungsmittel: 75% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	75	90
x	0·0123	165	1955	2275	254

1000 K Mittel: 220. 1000 C Mittel: 8·5.

Serie 30. Temp. 70°. Lösungsmittel: 50% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	50	60
x	0·0196	270	302

1000 K Mittel: etwa 460. 1000 C Mittel: 15·9.

Serie 31. Temp. 70°. Lösungsmittel: 75% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60
x	0·0182	241	2825

1000 K Mittel: etwa 410. 1000 C Mittel: 14·4.

Serie 32. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser, a (Brompropionsäure) $= 0{\cdot}0975$.

Versuch Nr.	Min.	x	$a - x$	1000 C
1	60	0·0069	0·0906	1·22
2	90	88	887	1·05

Serie 33. Temp. 65°. Lösungsmittel: Wasser. $a = 0{\cdot}1$.

Versuch Nr.	Min.	x	$a - x$	1000 C
1	30	0·0200	0·0800	7·42
2	60	320	680	6·42
3	90	418	582	6·02

4. Versuche mit Äthylenbromid.

Serie 34. Temp. 30°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	60	90
x	0·00395	665	90

1000 K Mittel: 113.

Serie 35. Temp. 45°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	40	50	60	75
x	0·0137	160	182	1885	2055

1000 K Mittel: 649.

Serie 36. Temp. 45°. Lösungsmittel: Alkohol mit 3 äquiv. Wasser. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	60	75	115
x	0·01335	193	2045	230

1000 K Mittel: 6·39.

Serie 37. Temp. 45°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60	75
x	0·0237	296	323	350

1000 K Mittel: 619.

Serie 38. Temp. 75°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	60	90	140	180	240	360	420
x	0·00100	1675	190	245	295	380	4775	5525

1000 K Mittel von den Versuchen 5—8: 2·8.

Serie 39. Temp. 45°. Lösungsmittel: 66% Aceton. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	90	120	150
x	0·01825	204	216

1000 K Mittel: 386.

Serie 40. Temp. 50°. Lösungsmittel: 66% Aceton. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	30	45	60
x	0·0152	1825	2055

1000 K Mittel: 773.

Serie 41. Temp. 50°. Lösungsmittel: 50% Aceton. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	47	60	90
x	0·0140	165	1905

1000 K Mittel: 431.

Serie 42. Temp. 50°. Lösungsmittel: 40% Aceton. $a = 0{\cdot}025$. $b = 0{\cdot}05$.

Min.	60	90	120
x	0·0129	156	178

1000 K Mittel: 273.

5. Versuche mit Monochloraceton[1]).

Serie 43. Temp. 40°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	15	25	30	45
%	73·0	74·5	74·5	77·0

Serie 44. Temp. 20°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	15	20	30
%	67·0	76·5	69·0

Serie 45. Temp. 0°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = 0{\cdot}05$. $b = 0{\cdot}025$.

Min.	1/2	1	2	15
% az.	13·5	21·1	29·8	45·1
% ag.	12·7	20·2	29·0	46·4

Serie 46. Temp. 0°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}025$.

Min.	1/2	1	2	5
% az.	11·5	15·7	26·8	39·2
% ag.	7·9	17.5	25·4	41·2

Serie 47. Temp. 0°. Lösungsmittel: 75% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Min.	1/2	1	2	6
% az.	19·4	27·2	36·2	50·4
% ag.	21·4	28·2	36·9	51·6

Serie 48. Temp. 0°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}05$.

Versuch Nr.	Min.	% az.	% ag.	1000 K	1000 C
1	1/3	18·9	15·9	1560	628
2	1/2	22·3	21·0	1150	522
3	2/3	27·1	25·8	1110	448
4	1	32·5	31·4	965	392
5	2	41·3	40·9	705	267
6	6	53·2	52·4	379	126
7	15	58·0	60·7	184	62

[1]) Der Stab % az. gibt den azidimetrisch gemessenen Spaltungsbetrag an, der Stab % ag. den argentometrisch gemessenen.

Serie 49. Temp. 0°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = 0{\cdot}05$. $b = 0{\cdot}10$.

Min.	1/2	1	2	15
% az.	34·3	41·7	50·0	62·0
% ag.	34·9	42·3	53·4	63·0

Serie 50. Temp. 0°. Lösungsmittel: 100% Alkohol. $a = 0{\cdot}05$. $b = 0{\cdot}025$.

Min.	1/2	1	2	15
% az.	22·5	21·4	30·1	45·8
% ag.	13·5	21·4	32·5	46·8

Serie 51. Temp. 40°. Lösungsmittel: 96% Alkohol. $a = b = 0{\cdot}056$.

Versuch Nr.	Min.	% Spaltung	1000 K
1	15	41	830
2	25	50	710
3	65	73	740
4	80	77	750
5	95	80	750

1000 K Mittel: $c:a$ 800.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Zahlenergebnisse dieser Arbeit fasse ich in der folgenden Tabelle zusammen.

1. In wässriger Lösung haben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion zwischen $NaOH$ und Monochloressigsäure bzw. Monobromessigsäure, Äthylenbromid und α-Bromacetessigester ergeben:

Stoff	Temperatur	1000 K	A
Monochloressigsäure	55°	2·05	23000
„	65°	6·08	
„	80°	23·9	
„	90°	61·8	
Monobromessigsäure	65°	151	20600
„	75°	365	
Äthylenbromid (erste Stufe) .	30°	113	22000
„ „ „ .	45°	649	
„ (zweite Stufe)	75°	2·8	—
α-Bromacetessigester . . .	40°	$c:a$ 800	—

2. Weil α-Brompropionsäure gleichzeitig in mehreren Richtungen reagiert, sind keine Konstanten festzustellen, was besonders bei den höheren Temperaturen hervortritt.

3. Für Monochloraceton sind keine Reaktionskonstanten anzugeben. Der Verlauf der Spaltung ist in den Versuchsprotokollen und mittels einer Kurve beschrieben.

4. Der Einfluss von Alkohol, Wasser und Aceton auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ist in mehreren Fällen untersucht worden.

Stockholm, Chemisches Laboratorium der Hochschule.

Über die Molekularattraktion. V.

Von

K. K. Järvinen.

(Eingegangen am 30. 9. 20.)

In meinem Aufsatz „Über die Molekularattraktion IV“[1]) fand ich bei der Anwendung des Attraktionsgesetzes $\frac{m^2k}{r^n}$ an Quecksilber, dass dem Exponent $n = 5$ die molare Verdampfungswärme $W_l = 15350$ und $n = 6$, $W_l = 12300$ bei 360° entspricht. Nun ist der kalorimetrisch von Kurbatow bestimmte Wert 13600, und aus den Sättigungsdrucken berechnen sich thermodynamisch Werte zwischen 13810 und 14490. Alle diese Werte deuten auf einen Exponent n zwischen 5 und 6. Die wahrscheinlichste ganze Zahl ist 5. Aber es könnte n auch ein Bruch sein, obgleich dieses anfangs etwas befremdend erscheint. Ich habe im folgenden versucht, diese Möglichkeit näher zu prüfen und in erster Annäherung $n = 5{\cdot}5$ gesetzt. Es ist von mir früher auch stillschweigend angenommen worden, dass alle Stoffe demselben Gesetz folgen, was wahrscheinlich, aber nicht bewiesen ist. Sogar die Form des Gesetzes braucht nicht streng die von mir benutzte zu sein, obgleich diese im allgemeinen gut mit den Daten übereinstimmt.

Prüfung des Gesetzes $F = \frac{m^2k}{r^{5\cdot5}}$ an Quecksilber.

Wenn man den Volumausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{v}\cdot\frac{dv}{dt}$ des Quecksilbers aus den Messungen von Regnault (in physikalisch-chemische Tabellen Landolt-Börnstein, 4. Aufl., woher auch die übrigen An-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 737 (1919).

gaben genommen sind) von Grad zu Grad berechnet, so bekommt man bei 0° $\alpha = 1.818 \cdot 10^{-4}$, 100° 1·798, 200° 1·795, 300° 1·816 und 360° 1·833, also unregelmässig wachsende Werte. Aber wenn man den Mittelwert aus dem wohl am genauesten bestimmten Intervall 0—100° $\alpha = 0.0001805$ als Ausgangswert annimmt, so gibt die damit hergeleitete Formel die experimentellen spez. Gewichte so genau wieder, dass man diesen Ausdehnungskoeffizient als praktisch allgemein gültig annehmen kann. Man bekommt nämlich auf bekannte Weise die Formel:

$$\left.\begin{aligned} s &= 13.596 \cdot (1 + 0.0001805)^{-t} \\ \lg 1.0001805 &= 0.00007838 \\ \lg s &= 1.13341 - 0.00007838\, t \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

und diese gibt:

Tabelle 1.

t^0	s (ber.)	s (gef.)
— 39	13·692	13·690
0	13·596	13·596
100	13·352	13·352
200	13·114	13·115
300	12·879	12·881
360	12·740	12·741
400	12·649	—

Diese Formel gestattet nun eine einfache Formel für die spez. Wärme c herzuleiten. Auch c ist wohl am genauesten zwischen 0—100° bestimmt worden. Der mittlere Wert ist nach Winkelmann 0·03302, Naccari 0·03310, Milthaler 0·03304 und Barnes und Cooke 0·03304. Also durfte der Mittelwert bei 50° $c = 0.03305$ auf etwa $^1/_{1000}$ genau sein. Der Anteil, welcher zur Vermehrung der kinetischen Energie verbraucht wird, ist bekanntlich $c_k = \frac{2.981}{200.6} = 0.01486$, und für Ausdehnungsarbeit wird also

$$c_a = c - c_k = 0.03305 - 0.01486 = 0.01819$$

in Anspruch genommen. Nun ist nach dem oben genannten Aufsatz (Gleichung 4)

$$c_a = k \cdot \alpha \cdot s^{1.5}$$

oder, weil α hier konstant ist,

$$c_a = k_1 \cdot s^{1.5},$$

und man bekommt, wenn man die Formel (1) benutzt:

$$\begin{aligned} c_a &= k_1 (13.596 \cdot 1.0001805^{-t})^{1.5} \\ &= k_2 \cdot 1.0001805^{-1.5t}. \end{aligned}$$

Durch die Einführung der Werte $t = 50$, $c_a = 0{\cdot}01819$ bekommt man $k_2 = 0{\cdot}01844$ und damit die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} c_a &= 0{\cdot}01844 \cdot 1{\cdot}0001805^{-1{\cdot}5t} \\ \lg c_a &= -1{\cdot}7343 - 0{\cdot}00011757\,t \\ c &= c_a + 0{\cdot}01486 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Tabelle 2 enthält die nach diesen Formeln berechneten Werte, verglichen mit denen von Naccari, mit welchen sie gut übereinstimmen. Einen Anhaltspunkt zur genauen Abschätzung von n geben sie aber nicht.

Nach der Gleichung (3) im oben genannten Aufsatz ist die innere molare Verdampfungswärme $W_i = k \cdot s^{1{\cdot}5}$ oder also

$$\begin{aligned} W_i &= k(13{\cdot}596 \cdot 1{\cdot}0001805^{-t})^{1{\cdot}5} \\ &= k_1 \cdot 1{\cdot}0001805^{-1{\cdot}5t}. \end{aligned}$$

Nach der Gleichung (6) $W_i = \frac{C_a}{1{\cdot}5\,\alpha}$ erhält man aus den obigen c_a und α die innere molare Verdampfungswärme bei 50° zu $W_i = 13478$. Dieser Wert gibt $k_1 = 13662$, und man bekommt die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} W_i &= 13662 \cdot 1{\cdot}0001805^{-1{\cdot}5t} \\ \lg W_i &= 4{\cdot}13551 - 0{\cdot}00011757\,t \\ W_ä &= RT \\ W_l &= W_i + RT = W_i + 1{\cdot}99\,T \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Die nach diesen Gleichungen berechneten Werte finden sich in der Tabelle 2. Die Werte, welche sich ergeben, wenn man entsprechende Formeln unter der Annahme von $n = 5$ berechnet, sind auch beigefügt. Die in Klammern befindlichen Zahlen sind ungenau, weil die gesättigten Dämpfe nicht mehr dem Gasgesetz genau folgen und also die äussere Verdampfungswärme $W_ä = RT$ nicht mehr genau ist.

Tabelle 2.

$t°$	c (ber.)	c (Naccari)	W_i	$W_ä$	W_l wenn $n = 5{\cdot}5$	W_l wenn $n = 5$
−39	0·03349	—	13807	462	14269	—
0	0·03330	0·03337	13662	543	14205	15881
100	0·03281	0·03284	13297	742	14039	15715
200	0·03233	0·03235	12942	940	13882	15558
240	0·03214	0·03217	—	—	—	—
300	0·03186	—	12596	1140	13736	15409
360	0·03159	—	12393	1260	13653	15324
400	0·03141	—	12260	(1339)	(13599)	—
450	0·03118	—	12095	(1439)	(13534)	—
500	0·03096	—	11932	(1538)	(13470)	—

Bei 360° bekommt man also $W_l = 13653$, was fast gleich dem Wert von Kurbatow 13600 ist.

Die Sättigungsdrucke können mittels der bekannten Gleichung von Clausius-Clapeyron berechnet werden. Man bekommt (über den Korrektionsfaktor x siehe weiter unten):

$$W_l = T\frac{dp}{dT}\cdot\frac{x\cdot RT}{p};\qquad \frac{dp}{dT} = \frac{dT}{T^2}\cdot\frac{W_l}{x\cdot R}$$

$$\ln p = k - \frac{W_l}{x\cdot RT};\qquad p = e^{k - \frac{W_l}{x\cdot RT}}.$$

Wenn mit gewöhnlichen Logarithmen gerechnet wird und p in mm und W_l und R in Kalorien angegeben werden, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \lg p &= \lg\frac{760}{1{\cdot}013\cdot 10^6}\cdot\lg e\cdot\left(k - \frac{W_l}{x\cdot RT}\right)\\ \lg p &= -3{\cdot}12484 + 0{\cdot}43429\left(k - \frac{W_l}{x\cdot RT}\right). \end{aligned}\right\}\quad (4)$$

Aus den Werten $t = 200°$, $p = 17{\cdot}015$ mm und $W_l = 13882$ erhält man $k = 24{\cdot}778$ und somit die Gleichung:

$$\lg p = -3{\cdot}12484 + 0{\cdot}43429\left(24{\cdot}778 - \frac{W_l}{x\cdot 1{\cdot}99\,T}\right)\quad (5)$$

oder, durch Einführung der Formeln (3) mit $W_ä = xRT$ und kürzen,

$$\left.\begin{aligned} \lg p &= 7{\cdot}2017 - \frac{2981{\cdot}5}{x\cdot(t+273)\cdot 1{\cdot}0001805^{1\cdot 5t}}\\ x &= 1 - \frac{p}{250\times 760}. \end{aligned}\right\}\quad (6)$$

Diese Gleichungen ohne x gelten also bis nahe dem Siedepunkt, aber bei höheren Temperaturen kann das Volumen des gesättigten Dampfes nicht mehr genau aus dem Gasgesetz $v = \frac{RT}{p}$ berechnet werden. Nach W. Nernst[1]) ist das Volumen $v = \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)\frac{RT}{p}$ und es musste also anstatt R der Wert $xR = \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)R$ benutzt werden. Diese angenäherte empirische Gleichung stimmt ziemlich gut für unter 100° siedende organische Stoffe überein. Für Quecksilber dürfte die Korrektion jedoch geringer sein, weil es hoch siedet und sein Dampfvolumen pro Mol dabei fast doppelt so gross ist. Der Binnendruck wirkt also

[1]) Theoret. Chemie, 2. Aufl., S. 236.

hierbei weniger. Der kritische Druck ist zu ungefähr $\pi_0 = 456$ Atmosphären geschätzt worden. Ich habe im folgenden den Wert 250 benutzt und damit die Korrektion zur Gleichung (6) berechnet. Zugleich werden auch die äusseren Verdampfungswärmen nach der Gleichung $W_ä = x \cdot RT$ berechnet, was in der Gleichung (6) schon geschehen ist.

Die Gleichung (6) ist dadurch wichtig, dass sie den Dampfdruck direkt und nur aus der Temperatur berechnen lässt und dabei auf streng theoretischer Grundlage ruht. Sie stützt sich auf die Hauptsätze der Energetik und das angenommene Gesetz der Atomattraktion. Man berechnet erst p unter der Annahme, dass $x = 1$ ist, und bestimmt dann mit diesem p den Wert von x, um dann aufs neue den genaueren Wert von p zu berechnen.

In der Tabelle 3 finden sich erst die p-Werte ohne Korrektion ($x = 1$) entweder nach der Gleichung (5) oder (6) berechnet, welche identisch sind, und dann die korrigierten Werte. Dabei muss bei Anwendung der Gleichung (5) auch $W_l = W_i + W_ä$ und $W_ä$ korrigiert werden. Nach der Gleichung (6) rechnet man aber direkt und kürzer. Wenn man entsprechende Gleichungen mit $n = 5$ herleitet, so bekommt man die p-Werte in der letzten Kolumne. Zum Vergleich sind die Daten von Ramsay und Young beigefügt worden.

Tabelle 3.

t^0	p (mm) (nach $n = 5.5$)	p (korrigiert)	p Ramsay und Young	p Young	p (nach $n = 5$)
— 39	$2.11 \cdot 10^{-6}$	$2.11 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
0	0.000191	0.000191	0.00019 (Hertz)	—	0.000051
100	0.2642	0.2642	0.270	—	0.161
200	17.015	17.015	17.015	16.81	17.015
300	253.6	250.0	246.7	248.6	346.0
360	849.0	812.5	784.3	803.7	1370.0
400	1684	1552	1496	1549	—
450	3555	3039	2996	3151	—
500	6806	4964	6084 (Cailletet)	—	—

Bei Temperaturen über 450° wird die Korrektion so gross, dass die Rechnungen ungenau werden, denn man beachte, dass bei 300° ein Fehler von 4 Kalorien in W_l schon 1 mm in p ausmacht und bei höheren Temperaturen viel mehr. Die obigen Gleichungen müssen also sehr genau die Abnahme der Verdampfungswärme darstellen, damit die Sättigungsdrucke so gut mit den Daten übereinstimmen können. Nimmt man z. B. an, dass die Verdampfungswärme unverändert gleich $W_l = 13653$ (360°) bei allen Temperaturen wäre, so würde bei 100°

$p = 0{\cdot}448$ mm sein, was augenscheinlich zu gross ist. Auch die nach $n = 5$ berechneten p wachsen ausserordentlich schnell mit der Temperatur und weichen stark von den Daten ab. Diese Tatsachen sprechen also sehr zugunsten des Exponenten $n = 5{\cdot}5$ Wenn man aber diesen Exponent und die damit berechneten Verdampfungswärmen zur Berechnung von p nach meinem Aufsatz „Der Sättigungsdruck, berechnet usw."[1]) anwendet, so ist die Übereinstimmung zum Teil nicht so gut wie mit $n = 5$. Man bekommt nämlich für *Hg* bei verschiedenen Temperaturen $c_1 - c_2$ fast konstant gleich 0·2. Die Gleichungen dort sind aber unter vereinfachenden Annahmen hergeleitet und stellen nur die Grundzüge dar, so dass Differenzen wohl möglich sein können.

Die Schmelzwärme.

Wenn ein Stoff beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand keine inneren Änderungen erleiden würde, so könnte man auch die Schmelzwärme aus der Volumänderung berechnen. Nun sind aber die Moleküle im festen Zustand nicht frei beweglich und in Kristallen müssen dieselben auf irgend eine Weise gerichtet sein. Es treten also auch andere Änderungen als Volumänderung ein, die auch Energie verbrauchen. Ich werde trotzdem versuchen, die Schmelzwärme nur aus der Volumänderung zu berechnen, um zu sehen, wie sie mit der experimentellen übereinstimmt.

Nach der Gleichung (3) im obengenannten Aufsatz: „Über die Molekularattraktion IV", bekommt man $W_i = k \cdot s^{1\cdot5}$ und die Ausdehnungswärme oder Schmelzwärme beim Übergang vom festen (mit der Dichte s_1) in den flüssigen Zustand (s_2)

$$W_s = ks_1^{1\cdot5} - ks_2^{1\cdot5} = W_1 - W_2. \tag{7}$$

Die molare Schmelzwärme ist also gleich dem Unterschied zwischen den inneren Verdampfungswärmen für die verschiedenen Dichten. Aus der Gleichung $W_1 : W_2 = ks_1^{1\cdot5} : ks_2^{1\cdot5}$ erhält man

$$W_1 = W_2 \cdot \frac{s_1^{1\cdot5}}{s_2^{1\cdot5}}$$

und also

$$W_s = W_2 \left[\left(\frac{s_1}{s_2} \right)^{1\cdot5} - 1 \right]. \tag{8}$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **98**, 743 (1919).

Für flüssiges Quecksilber ist bei -39^0 nach dem vorigen

$$W_2 = 13\cdot807,\quad s_1 = 14\cdot193,\quad s_2 = 13\cdot690$$

und also

$$W_s = 0\cdot0556 \cdot 13807 = 767.$$

Der experimentelle Wert ist etwa 561.

Für andere einatomige Stoffe gibt es keine vollständigen direkten Daten. Man kann jedoch für einige Stoffe die Verdampfungswärme durch die Gleichung

$$W_i = \frac{C_a}{1\cdot5\,\alpha}$$

berechnen. Z. B. für Natrium haben wir im flüssigen Zustand

$$\alpha = 0\cdot0002781\ (101-168^0),\qquad c = 0\cdot333\ (100-157^0),$$

$$s_1 = 0\cdot9519 \text{ und } s_2 = 0\cdot9287$$

bei der Schmelztemperatur $t_s = 97^0\cdot6$. Man erhält

$$W_2 = \frac{(23\cdot05 \cdot 0\cdot333 - 2\cdot981)}{1\cdot5 \cdot 0\cdot0002781} = 11250$$

und $W_s = 0\cdot0377 \cdot 11250 = 424$. Der neuere experimentelle Wert von Bernini (1906) ist 408, während Joannis (1887) 730 gefunden hat. Auch für einige andere Metalle ist so die Berechnung ausgeführt worden, aber es gibt auch hier bei manchen ähnliche Unsicherheit der Daten. So z. B. ist für Blei $W_s = 1110$ und 1340 gefunden worden, für Kalium 532 und 610, sowie für Wismut $\alpha = 0\cdot000120$ und $0\cdot00004425$. Die Genauigkeit der Resultate kann also nicht gross sein.

Tabelle 4.

Stoff	t_s	W_i	W_s (ber.)	W_s (gef.)	Differenz
Quecksilber . .	− 39	13807	767	561	+ 206
Blei	+ 327	34800	1780	1110	+ 670
Kalium . . .	62·5	12920	500	532	− 32
Natrium . . .	97·6	11250	424	408	+ 16
Zinn	232	24770	1040	1660	− 620
(Wismut . . .	270	25480	− 840	+ 2605	− 3445)

Für Wismut berechnet sich eine negative Schmelzwärme (wenn die zum Schmelzen erforderliche Wärme positiv gerechnet wird) weil es sich beim Schmelzen zusammenzieht und die Dichte im flüssigen Zustand ($s_2 = 10\cdot00$) grösser als im festen ($s_1 = 9\cdot673$) ist. Solches Verhalten zeigen auch andere Stoffe wie das Wasser, welches kristallinisch wie Wismut ist. Man kann sich denken, dass die Moleküle

sich hierbei so ordnen, dass sie ein grösseres Volumen einnehmen als im flüssigen Zustand, wie z. B. eine Menge Zylinder parallel geordnet ein kleineres Volumen einnehmen als in irgend einer anderen Ordnung. Es wäre aber unverständlich, wie die wirkliche experimentelle Schmelzwärme doch positiv sein könnte, wenn nicht auch andere Änderungen eintreten würden. Würden sich aber zugleich die Moleküle z. B. paarweise näher rücken d. h. sich assoziieren, so würde die positive Schmelzwärme erklärbar sein. Nach dem benutzten Kraftgesetz gerechnet, ist das Potential

$$P = \frac{1}{r^{n-1}},$$

wenn r der Abstand der Moleküle ist. Nähern sich bei Assoziation zwei Moleküle einander bis r_1, so ist ihr Potential

$$P_1 = \frac{1}{r_1^{n-1}}.$$

Die Dissoziationswärme ist also

$$P_2 = \frac{1}{r_1^{n-1}} - \frac{1}{r^{n-1}}$$

und zwar positiv. Ist r_1 genügend klein, so wird P_2 beliebig gross, so dass die paarweise assoziierten Molekülpaare sich viel voneinander entfernen können, also das Volumen sich vergrössern kann, und die Schmelzwärme bleibt doch positiv. Dieses einfache Beispiel zeigt, dass es wohl möglich ist auch nach der mechanischen Betrachtungsweise dieses Verhalten zu erklären.

Zinn hat auch eine deutlich kristallinische Struktur und die berechnete W_s ist auch bedeutend kleiner als die gefundene. Doch kann man weder hier noch bei den übrigen Stoffen einen sicheren Schluss ziehen, denn die Daten sind, wie erwähnt, sehr ungenau, so dass auch die gefundenen positiven Differenzen dadurch ihre Erklärung finden können.

Helsingfors, Juli 1920.

Bücherschau.

Anorganisch-chemisches Praktikum von Dr. E. H. Riesenfeld, a. o. Professor an der Universität Freiburg. Vierte Auflage. 349 Seiten mit 16 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel 1920. Preis geb. M. 22.—.

Die dritte Auflage des vorliegenden Buches ist hier seinerzeit besprochen worden. Da die vierte nicht sehr erheblich verändert worden ist, bedarf es keiner erneuten Besprechung; es genügt auf das Neuerscheinen des sehr empfehlenswerten Werkes hinzuweisen. *C. D.*

Chemiker-Kalender 1920 von Prof. Dr. Walther Roth. Berlin, Julius Springer. Preis M. 16.—.

Die Redaktion des Chemiker-Kalenders ist jetzt auf Prof. Roth übergegangen und zeigt demgemäss nicht nur eine sorgfältige Neubearbeitung, sondern auch verstärkte Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Anforderungen. Viele Tabellen sind neu berechnet, andere neu eingeführt worden; und nach Angabe des Herausgebers im Vorwort soll die Modernisierung des vielgebrauchten nützlichen Werkes in späteren Jahrgängen weiter durchgeführt werden. *C. D.*

Die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie von E. Freundlich. Mit einem Vorwort von A. Einstein. Erste Auflage 1916, zweite Auflage 1917, dritte Auflage 1920, vierte Auflage 1920. 96 Seiten. Preis M. 10.—. Berlin, J. Springer.

Raum und Zeit in der gegenwärtigen Physik. Zur Einführung in das Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie von M. Schlick. Dritte Auflage. 86 Seiten. Berlin, J. Springer 1920. Preis M. 8.—.

Wenn man mit dem hier behandelten Gegenstande noch nicht bekannt ist, wird man zweckmässig die zu zweit genannte Schrift von Schlick in erster Linie lesen. Sie behandelt zunächst die spezielle Relativitätstheorie, in welcher die Folgen der Einsicht entwickelt werden, dass Raum und Zeit eine untrennbare Einheit bilden. Der Begriff der Gleichzeitigkeit erweist sich nämlich als abhängig von der räumlichen Beziehung zwischen den Gebilden, an denen gleichzeitige Vorgänge definiert werden sollen und dieses Verhältnis kann mathetisch nicht anders bewältigt werden, als durch die Bildung eines vierfaltigen Gesamtbegriffes aus dem dreifaltigen des Raumes und dem einfaltigen der Zeit, wie dies aufgrund der Untersuchungen Einsteins zuerst von Minkowski entwickelt worden ist. Alsdann wird der sehr erhebliche Fortschritt dargetan, den Einstein durch den Übergang zur allgemeinen Relativitätstheorie erlangt hat. Die Freiheit in der Wahl des Bezugssystems, welche die spezielle Theorie ergeben hatte, indem sie aus der Forderung entwickelt war, dass alle Naturgesetze (zunächst die mechanischen und die elektrodynamisch-optischen) vom Bezugssystem unabhängig sein müssen, bedeutete zunächst eine Willkür, die durch eine weitere Beziehung auszufüllen war. Diese ergab sich aus der Forderung, dass die Theorie die bisher rätselhaft gebliebene Proportionalität zwischen Masse und Gewicht aufnehmen und somit erklären müsse. Dies ist nun der wesentliche Inhalt der zweiten grossen Leistung A. Einsteins. Setzt man

die Wirkungen, die man bisher der trägen Masse zugeschrieben hatte, grundsätzlich identisch mit denen, welche man auf die Schwerkraft zurückzuführen gewohnt ist, so gelangt man zu allgemeinen Gleichungen, welche diese Identität allgemein durchzuführen gestatten und gleichzeitig die von der speziellen Theorie übrig gelassene Willkür beseitigen.

Während die Schrift von Schlick wesentlich die philosophischen Folgerungen darlegt, welche diese Überwindung der Newtonschen Mechanik mit sich bringt, und die auch erkenntnistheoretisch sehr bedeutungsvoll sind, stellt die Schrift von Freundlich mehr die physikalischen in den Vordergrund. Es sind hauptsächlich drei. Zunächst handelt es sich um die bekannten Abweichungen der Bewegungen des Planeten Merkur von den Forderungen des Gravitationsgesetzes. Die grosse Achse der Bahn dreht sich bei diesem Planeten um 43″ in einem Jahrhundert im Sinne seiner Umlaufsbewegung, während sie nach Newton stille stehen sollte. Die allgemeine Relativitätstheorie erklärt diese Abweichung quantitativ.

Eine zweite Folgerung der Theorie ist die Beeinflussung der Richtung eines Lichtstrahls, der durch ein Gravitationsfeld geht. Gelegentlich der Sonnenfinsternis vom 29. Mai 1919 ist auch diese Folgerung bestätigt worden.

Eine dritte Prüfungsmöglichkeit liegt in der Beeinflussung der Schwingungszahl einer Fraunhoferschen Linie durch die Stärke des Gravitationsfeldes, in dem sie entsteht. So muss die Linie eines Metalls, dessen Dampf auf der Sonne glüht, um 0·008 A verschieden sein von derselben Linie, die auf der Erde entsteht. Hier hat sich noch keine sichere Entscheidung treffen lassen, da noch andere Faktoren die Lage der Linien beeinflussen und noch nicht mit Sicherheit in Rechnung gesetzt werden können.

Wie man sieht, handelt es sich um begrifflich sehr erhebliche, experimentell aber sehr kleine Änderungen der bisherigen Lehre. Das ist immer so gewesen; Keplers Ersatz der bis dahin angenommenen Kreisbahnen der Planeten durch elliptische beruhte auf einem unerklärten Unterschied von 4 Bogenminuten. Auch gegenwärtig liegt das, was objektiv durch die neue Lehre geleistet wird, an den äussersten Grenzen des experimentell Erreichbaren. Für Messungen gewöhnlicher Art reicht daher die bisherige inkonsequente Lehre reichlich aus.

Dem Berichterstatter ist es eine besondere Genugtuung auf diesen grossen Fortschritt der Wissenschaft hinzuweisen. Hat er doch seit einem Menschenalter immer wieder auf das Rätsel der Proportionalität zwischen Gewicht und Masse hingewiesen, das hier eine so geniale und erschöpfende Lösung gefunden hat. *W. O.*

Die Kolloide in Biologie und Medizin von Hans Bechhold. Zweite Auflage. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1919. Preis geb. M. 35.—.

Das bekannte und allseitig geschätzte, erstmals 1911/12 erschienene Buch ist jetzt in zweiter Auflage herausgekommen. Es hat eine sehr erhebliche Erweiterung erfahren, da die gesamte neuere Literatur über die Anwendung der Kolloidchemie auf biologische Probleme eingehend berücksichtigt ist; Plan und Anordnung sind jedoch unverändert geblieben. Wie in der ersten Auflage werden nach einer kurzgefassten, die Hauptresultate und die Methodik der Kolloidforschung betreffenden Einleitung abgehandelt:

1. Die Biokolloide (Kohlehydrate, Lipoide, Eiweissstoffe, Nahrungs- und Genussmittel, Enzyme, Immunkörper);

2. die Verwertung kolloidchemischer Erfahrungen, Methoden und Gesichtspunkte in der Physiologie des Menschen, der Tiere und der Pflanzen und in der Pathologie des Menschen;

3. die Bedeutung der Kolloidforschung für Toxikologie und Pharmakologie.

Im Ganzen eine sachgemässe Zusammenstellung der in zahlreichen Arbeiten zerstreuten Resultate und schon als solche für den Biologen und den Kolloidchemiker von grossem Wert, enthält das Buch auch eine Reihe origineller Gedanken und Anregungen, die bei weiteren Forschungen richtunggebend wirken können.

Erwünscht wäre eine peinlichere Beachtung der sprachlichen Logik und der Ausdrucksform. Was soll es z. B. heissen, wenn der Autor schreibt: „War die Silberlösung konzentrierter, so diffundierte diese durch die Membran hindurch und wuchs in die Chlorgelatine hinein" (S. 57); oder: „Dadurch schiebt sich der Chloroformtropfen unter einer der Amöbe analogen Abplattung des vorwandernden Randes vor" (S. 308)? Derlei Unebenheiten, von denen das Buch wimmelt, liessen sich mit Leichtigkeit beseitigen. *B.*

Die Narkose in ihrer Bedeutung für die allgemeine Physiologie. Von Professor Hans Winterstein. 319 Seiten mit 7 Abbildungen. Berlin, J. Springer, 1919. Preis M. 16.—; geb. M. 18.—.

Verfasser bringt nicht nur eine kritische Zusammenstellung des seit Claude Bernard (1875) und Dastre (1890) gesammelten, sehr reichhaltigen experimentellen Materials über die Wirkungsweise der Narkotika, sondern sucht auch zu einem tieferen Verständnis des Mechanismus der Narkose vorzudringen. Für den nicht spezifisch-physiologisch orientierten Leser ist namentlich der zweite Teil des Buches, der eben der Frage jenes Mechanismus gewidmet ist, von Interesse. Verfasser stellt sich hier, die Meyer-Overtonsche „Lipoidtheorie" ablehnend, auf den Boden der Traubeschen Auffassung, nach welcher die Wirkungen der Narkotika durch deren grosse Oberflächenaktivität und leichte Adsorbierbarkeit bedingt sind. Die Adsorption der Narkotika an die Kolloide der Zelloberfläche soll nach dem Autor eine Permeabilitätsverminderung und damit eine Herabsetzung oder Aufhebung der Erregbarkeit bewirken. In der Tat weisen ja alle einschlägigen Erfahrungen darauf hin, dass der Erregungsvorgang mit Konzentrationsänderungen an der Zelloberfläche in engstem Zusammenhang steht. *B.*

Ein Leben der Arbeit. Erinnerungen von Sir Henry Roscoe. Autor. Übersetzung von Rose Thesing, mit einer Einführung von Wilhelm Ostwald. XV u. 362 Seiten. („Grosse Männer" 7. Band) Leipzig 1919, Akademische Verlagsgesellschaft.

Nach der Selbstdarstellung seines Lebens erkennt man in Henry Roscoe einen Forscher ganz anderer Art als Victor Meyer, (vgl. 4. Bd. der Sammlung). Obwohl von den eigenen fachwissenschaftlichen Leistungen nur unter andeutender Nennung der Gegenstände die Rede ist, berichtet der Verfasser eigentlich „Persönliches" mehr von den vielen grossen Physikern, Chemikern, Politikern, denen er begegnete, als von sich selbst. Am eigenen Werke verweilt er hauptsächlich auf denjenigen Teilen, die für die Organisation der Wissenschaft und ihre Anwendung im allgemeinen praktischen Leben Bedeutung gewannen.

Er findet darin freilich Stoff genug. Der Engländer, der mit Deutschland nicht nur während einiger Universitätssemester, sondern auch durch die mit Bunsen gemeinsame Arbeit (1853—1863) und reiche persönliche Beziehungen verbunden war, erkannte den Unterschied der englischen und deutschen Unterrichtsmethoden und den höheren Wert der letzteren. Wissenschaftliche, pädagogische, organisatorische Anregungen brachte er aus Deutschland heim. Aber man wird diese äusseren Anregungen nicht als die für sein Leben ganz allein richtungsgebenden überschätzen; fast möchte man meinen, er habe

das Interesse für solche Fragen mit der liberalen politischen Gesinnung von seinem Grossvater geerbt. Nun gestaltete er an Owens College in Manchester den chemischen Unterricht um, gewann die Kaufleute und Fabrikanten seiner Stadt für die Einsicht in den Wert und die Notwendigkeit einer naturwissenschaftlichen Schulung, und entwickelte mit an erster Stelle das bescheidene Institut zu der grossen Universität. Eine weitgreifende Arbeitslosigkeit und Hungersnot unter den Baumwollarbeitern benutzte er als Gelegenheit, um Volksvorlesungen einzurichten. Nach fast dreissigjähriger Lehrtätigkeit, immerhin erst 53 Jahre alt, nahm er die Wahl ins Parlament an. Da konnte er auf der naturwissenschaftlichen Grundlage auch bei umfassenden sozialen Massnahmen bauen. Immer wieder stand ihm das Beispiel Deutschlands vor Augen; die Zeit der künstlichen Darstellung von Alizarin und Indigo bot gewiss schlagende Argumente für die von ihm erstrebte wissenschaftliche Begründung der Industrie, besonders der chemischen. Die verschiedene Bewertung der Vergangenheit und der Übermittlung des überlieferten Wissens in beiden Ländern trat wie im Unterrichtssysteme auch bei der Gelegenheit hervor, als Roscoe bei parlamentarischen Kollegen kein Verständnis für seine Bemühungen um die technischen Sammlungen fand, während von Deutschland eine Kommission zum Studium dieses „alten Gerümpels" hinüberfuhr.

Über die reiche Fülle seiner Taten und Erlebnisse berichtet Roscoe in einer schlichten sachlichen Sprache, und mit manchmal etwas trockenem, weil ebenfalls stets sachlichem Humor. Mit wenig Worten gibt er das charakteristische Bild der vielen Grossen, mit denen ihn seine mannigfachen Interessen zusammenführten. Von Williamson, Bunsen, Stokes, Stas, Helmholtz, Joule und vielen andern erhält man so recht anmutige „impressionistische" Schilderungen.

Aber das Interesse ruht doch nicht allein auf dieser und jener Einzelheit. Das ist für Roscoe der Ausgangsort für allgemeine Bemerkungen, mit denen oft genug das Problem des Nationalcharakters und der Gegensatz zwischen England und Deutschland durch ein kräftiges Wort beleuchtet wird. So übersieht er über den grossen Vorzügen des deutschen Bildungssystems nicht manche Nachteile. Bei der Schilderung seiner Alterstätigkeit, die sich im wesentlichen der Bewirtschaftung seines Landgutes widmete, schreibt er über diese gänzlich neue Einstellung: „In Deutschland ist die Erziehung der Knaben auf ein engeres System begründet und wird strenger gehandhabt als bei uns; die Folge ist, dass der Geheimrat stets ein Student bleibt, ohne andere als seine Berufsinteressen, mag er sich auch durch seine Arbeiten einen hervorragenden Platz in der Geschichte der Wissenschaften errungen haben".

In dem Anfang 1914 abgeschlossenen Werke taucht gelegentlich das drohende Kriegsgespenst und die Bemühung zur Abwendung des Unheils auf. „Die Friedensmission der Naturwissenschaften", die er im Anhange preist, ist denn doch überschätzt worden; wie ja immer Leidenschaft stärker als Wissenschaft ist. *Eduard Färber.*

Grundlinien der anorganischen Chemie von Wilh. Ostwald. Vierte umgearbeitete Auflage. 860 Seiten mit 132 Textfiguren. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1919. Preis brosch. M. 30.—, geb. M. 40.—.

Diese vierte Auflage ist gleichlautend mit der kurz vor dem Kriege ausgegebenen dritten. Es genüge daher, auf die Vorrede zu verweisen, in welcher die gegen die zweite Auflage vorgenommenen Änderungen bezüglich der Disposition sowie die Tatsache hervorgehoben sind, dass die Entwicklung der Radiochemie berücksichtigt worden ist. *C. D.*

Grundriss der Kolloidchemie von Prof. Dr. Wo. Ostwald. Fünfte Auflage. Erste Hälfte. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1919. Preis M. 16.—.

Die vorliegende fünfte Auflage ist ein unveränderter Abdruck der vierten, über die seinerzeit in der Zeitschr. f. physik. Chemie berichtet worden ist. Eine Besprechung ist daher nicht erforderlich. *C. D.*

Kleines Praktikum der Kolloidchemie von Prof. Dr. Wo. Ostwald. Mitbearbeitet von Paul Wolski. 159 Seiten mit 14 Textfiguren. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1920. Preis kart. M. 15.—.

Das neue Buch eines unserer eifrigsten Förderers der Kolloidlehre ist ein höchst nützliches und erfreuliches Werk. Es werden, lediglich mit Rücksicht auf Unterrichtszwecke, weit über hundert Versuche beschrieben, die mit einfachen Mitteln im Unterricht durchgeführt werden können, und die Vorschriften für die genau ausprobierten Versuche sind so sorgfältig gegeben, dass Misserfolge, die gerade bei Kolloidexperimenten leicht auftreten, wohl äusserst selten sein werden. Da das Interesse der Allgemeinheit und im besonderen auch der Studierenden an der Kolloidlehre schnell zunimmt, so wird die Einrichtung kolloidchemischer Praktica wohl bald überall nötig werden, und jeder, der, sei es mit oder ohne Lehrauftrag, ein solches Praktikum leitet, wird dem Verfasser für die durch dieses Buch gebotene grosse Erleichterung des Unterrichts und seiner Vorbereitung sehr dankbar sein. *C. D.*

Messmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität von H. Geiger und W. Makower. Die Wissenschaft, Bd. 65. 156 Seiten mit 61 Figuren. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn 1920. Preis geb. M. 10.— und Teuerungszuschlag.

Das Gebiet der Radioaktivität hat sich, wie kaum ein anderes, ganz selbständig entwickelt und die auf diesem Gebiet ausgebildeten experimentellen Methoden haben noch nicht allgemein Aufnahme in den Laboratoriumsunterricht der Studenten und die dafür bestimmten Bücher gefunden. Das ist gewiss auch einer der Gründe, warum nur selten ein Forscher sich nachträglich oder gelegentlich diesem Gebiete zuwendet.

Ein praktischer Leitfaden kommt hier also einem entschiedenen Bedürfnis entgegen. Das vorliegende Buch wurde ursprünglich für ein an der Universität Manchester eingerichtetes Praktikum ausgearbeitet, war also zunächst für Studenten bestimmt. Die Verfasser haben aber sowohl durch die Auswahl des Inhaltes als die Art der Darstellung den Bedürfnissen der selbständig Arbeitenden Rechnung getragen.

Die einzelnen Kapitel behandeln: das Quadrantelektrometer und die zugehörigen Hilfsapparate, die Elektroskope, die Ionisation der Gase, die α-Strahlen, β- und γ-Strahlen, die aktiven Niederschläge und den radioaktiven Rückstoss, radioaktive Umwandlungen, absolute Messungen, Trennung radioaktiver Substanzen.

Im Anhang finden sich Tabellen über die radioaktiven Konstanten und über den zeitlichen Abfall radioaktiver Substanzen.

Wie schon aus dieser Aufzählung hervorgeht, beschränkt sich der Inhalt des Buches nicht auf die Beschreibung der experimentellen Methodik, sondern geht auch auf die theoretischen Zusammenhänge ein. So bildet das Buch eine vorzügliche Ergänzung zu den rein theorethischen Werken über Radioaktivität, deren Studium meist dem Anfänger nicht leicht fällt, weil die experimentellen Tatsachen, von denen die Rede ist, ihm nicht vertraut sind. *Halban.*

Optische Umkehrerscheinungen (Waldensche Umkehrung) von Prof. Dr. P. Walden. „Die Wissenschaft", Band 64, 214 Seiten. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1919. Preis geh. M. 12.— + Zuschlag.

Die „Waldensche Umkehrung" ist vor rund 25 Jahren aufgefunden worden und hat eine grosse Zahl Untersuchungen veranlasst. Der Entdecker berichtet nun in einer zusammenfassenden Studie über das Ergebnis der bisher geleisteten Arbeit. Er hat das gesamte Literaturmaterial zusammengestellt und eigene noch unveröffentlichte Ergebnisse damit verbunden. Sein Ergebnis ist, dass von den bisher aufgestellten 17 Erklärungen keine befriedigt, und man wird ihm darin beistimmen müssen; ein grosser Teil von ihnen verdient in seiner Hilflosigkeit gar nicht den Namen Erklärungsversuch. [Es ist auch wohl nicht anzunehmen, dass dieses Problem gelöst werden kann, solange man mit der Annahme einfacher Molekeln auszukommen denkt. Die nicht länger zu umgehende gegenteilige Auffassung wird in diesem wie in anderen Fällen der Erklärung als Grundlage dienen. Ref.] *C. D.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse von Alexander Classen. Sechste neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 346 Seiten mit 52 Textfiguren und 2 Tafeln. Berlin, Julius Springer 1920. Preis geb. M. 26.—.

Die bekannte nützliche Anleitung erweist sich auch in der neuen Auflage als ein praktisch sehr brauchbares Werk, da nicht nur die Vorschriften ausführlich und klar dargestellt sind, sondern auch die theoretischen Gründe der einzelnen Verfahren in sorgfältiger Weise mitgeteilt werden.

Wenn der Berichterstatter auf mögliche Verbesserungen hinweisen darf, so wäre hervorzuheben, dass die Darstellung der Zersetzungsspannung nicht völlig einwandfrei ist — denn es ist wohl nicht ganz richtig, sie als die Minimalspannung zu bezeichnen, welche erforderlich ist, um in einem gegebenen Elektrolyten eben einen Stromdurchgang zu bewirken — ferner, dass die Bedeutung der Stromdichte, die bei den praktischen Vorschriften ja wiederholt betont wird, auch im theoretischen Teil in ihrer prinzipiellen Wichtigkeit stärker betont werden sollte, und endlich, dass auf S. 42 die längst veraltete offene Form des Kapillarelektrometers durch die weit bessere geschlossene ersetzt werden sollte. *C. D.*

Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, zusammengestellt von L. Holborn, K. Scheel und F. Henning. 72 Seiten, gr. 8° mit 50 Tabellen. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1919. Preis M. 7.—.

Das Heft enthält die Ergebnisse der bisherigen thermischen Untersuchungen der Reichsanstalt, die sich auf die verschiedenen Gebiete der Thermometrie, spezifische und latente Wärme, Dampfdruck, Zustandsgrössen und Wärmeleitung beziehen. Den zahlreichen, gut gedruckten Tabellen sind Erläuterungen mit Literaturangaben vorangestellt, die den Gebrauch des wichtigen Materials noch bequemer machen. Diese Gesamtübersicht ist zweifellos sehr nützlich; leider wird wohl der hohe Preis der Verbreitung des Heftes nachteilig sein. *C. D.*

Weitere Untersuchungen über die Dissoziation ternärer Elektrolyte[1].

Von

C. Drucker.

(Eingegangen am 2. 9. 20.)

Die Untersuchungen über das Verhalten von starken Elektrolyten in wässriger Lösung haben bisher ergeben, dass man drei verschiedene Gebiete der Konzentration unterscheiden muss, deren Grenzen etwas schwanken, aber in groben Zügen angebbar sind.

In Lösungen von Salzen, deren Ionenkonzentrationen etwa oberhalb 0·1 Mol/Liter liegen, sind die Gesetze verdünnter Lösungen, das Massenwirkungsgesetz eingeschlossen, oft so schlecht erfüllt, dass eine Feststellung aller Ionen und sonstigen Stoffe nach Formel und Konzentration und die Berechnung von Dissoziationskonstanten nur ausnahmsweise möglich sind.

In einem zweiten Konzentrationsgebiete, dessen obere Grenze etwa auf 0·02 bis 0·01 Mol/Liter gesetzt werden darf[2]) und das sich unbegrenzt in hohe Verdünnungen erstreckt, folgen viele starke Elektrolyte, die in hoher Konzentration unzweifelhaft „anomal" sind, den Gesetzen idealer Verdünnung, zeigen Konkordanz des van't Hoffschen osmotischen Koeffizienten i mit der aus der Leitfähigkeit nach Arrhenius berechneten Dissoziation und erfüllen oft das Ostwaldsche Gesetz. Beispiele dafür enthält die folgende Tabelle:

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 211 (1905); **17**, 398 (1911); **19**, 797 (1913).

[2]) Vgl. Drucker und Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 826 (1903), und besonders die ausführliche Studie von Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 603 (1909).

Stoff	Dissoziations-konstante	Konzentration
Pikrinsäure[1]	0·164	<0·02
Tribenzylmethylammonchlorid[2] .	0·18	<0·02
Tribenzylmethylammonbromid[2] .	0·14	<0·02
Kaliumbromid[3]	0·2	<0·02
Kaliumchlorid[4]	0·12	<0·01
Natriumchlorid[4]	0·12	<0·01
Kaliumjodat[4]	0·1	<0·01
Natriumjodat[4]	0·1	<0·02
Jodsäure[1]	0·2	<0·03
Trichloressigsäure[5]	0·25	<0·02
*αα*β-Trichlorbuttersäure[5] . . .	0·18	<0·03
Benzolsulfosäure[6]	0·2	<0·03
p-Toluolsulfosäure[6]	0·16	<0·004
β-Naphthalinsulfosäure[6]	0·25	<0·01
Pyrophosphorsäure[7], I. Stufe . .	0·14	<0·05

In diese Tabelle sind nur solche Stoffe aufgenommen, deren Dissoziationskonstante nicht unter 0·1 liegt, entsprechend rund 60 % Dissoziation in 0·1 molarer Lösung, die also als sehr starke Elektrolyte gelten dürfen. Einige sonst noch in der Literatur angegebene Fälle sind weggelassen, weil die Berechnungsgrundlagen nicht genügend sicher erscheinen[8].

Es sind also schon einige starke Elektrolyte bekannt, die dem Massenwirkungsgesetz folgen, und damit ist wenigstens bewiesen, dass die „Anomalie starker Elektrolyte“ keine generelle Erscheinung der Art ist, dass

[1] Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 826 (1903).

[2] Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 562 (1912).

[3] Drucker, Tarle und Gomez, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 8 (1913). — Vgl. auch Goebel, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 298 (1912).

[4] Roth, Zeitschr. f. physikal. Chemie **79**, 599 (1912).

[5] Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 561 (1904).

[6] Wegscheider und Lux, W. Monatsh. **30**, 411 (1909). — Wien. Akad. Ber. IIb **118** (1909).

[7] Abbott und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 729 (1909).

[8] Dahin rechne ich die Ergebnisse von Goebel, Journ. Phys. Chem. **71**, 653 (1910); **78**, 244 (1911); **81**, 298 (1912), denen zufolge viele anorganische Salze aus Gefrierdepressionen gute Dissoziationskonstante ableiten lassen. Goebel erklärt die Anomalie dieser Salze durch gleichzeitige Dissoziation und Assoziation und berechnet die Konstanten beider Gleichgewichte. Prinzipiell ist diese Annahme berechtigt, auch haben die gefundenen Konstanten die zu erwartende Grösse, jedoch scheint es mir nicht erlaubt, das Massenwirkungsgesetz zugleich mit einer nicht für unendliche Verdünnung geltenden Gefrierdepressionsformel zu verwenden.

aus noch unbekannten Gründen die Gesetze idealer Verdünnung für starke Elektrolyte überhaupt ihre Gültigkeit verlieren, ferner, dass sie allerdings in gewissen, nicht für alle Stoffe ganz gleichen Konzentrationsgebieten auftritt. Ihre Ursachen sind qualitativ und teilweise quantitativ ziemlich klar gestellt, wie uns die Betrachtung der dritten Gruppe lehrt.

Diese Gruppe, deren Grenzen ungefähr durch die Ionenkonzentrationen 0·1 und 0·01 Mol/Liter gegeben sind, umfasst solche starke Elektrolyte, die zwar den Gesetzen idealer Verdünnung scheinbar nicht folgen, jedoch diese Anomalie verlieren, wenn man die Annahmen über die Ionenkonstitution erweitert. Teilen wir alle Lösungen in ideal verdünnte, mässig verdünnte und konzentrierte[1]) ein, so ist diese mittlere Gruppe als die der mässig verdünnten Lösungen aufzufassen.

Diese Einteilung lässt sich, wie an der eben zitierten Stelle ausgeführt worden ist, auf folgende Weise begründen.

Eine ideal verdünnte Lösung ist charakterisiert durch die Unabhängigkeit der Menge des Lösungsmittels von den Konzentrationen der gelösten Stoffe und durch die Proportionalität dieser Konzentrationen mit der Wirkung jedes einzelnen Stoffes. Bei mässig verdünnten Lösungen fällt diese Proportionalität weg, die praktische Konstanz der Lösungsmittelkonzentration bleibt jedoch bestehen; in konzentrierten Lösungen ist auch diese Konstanz nicht mehr vorhanden. Die Ursachen der Abweichungen vom idealen Grenzfalle sind zweierlei Art: erstens kann ein Stoff mit sich selbst reagieren (Komplexbildung oder Selbstassoziation), zweitens kann er mit einem oder mehreren anderen reagieren (Mischkomplexbildung). Betreffen solche gegenseitige Einwirkungen nur die gelösten Stoffe, nicht das Lösungsmittel, oder wenigstens dieses nur soweit, dass seine aktive Masse nicht merklich verändert wird (Solvatationskonkurrenz), so sind die Lösungen mässig verdünnt. Rein formal werden also die Erscheinungen durch mindestens drei Arten von neuen Koeffizienten bestimmt: für Wirkung eines Stoffes auf sich selbst, Wirkung eines zweiten auf sich selbst und für gegenseitige Wirkung beider Stoffe[2]). Kann man die Anomalie mässig verdünnter Lösungen restlos auf solche Effekte zurückführen, so sind sie ideal verdünnten gleichzuachten.

---

[1]) Vgl. Drucker, Anomalie starker Elektrolyte, Stuttgart 1905.

[2]) Alle diese Verhältnisse sind näher in der zitierten Abhandlung vom Jahre 1905 besprochen; ihren formalen Ausdruck, jedoch ohne chemische Explikation der neu eingeführten Koeffizienten, finden sie in den dort besprochenen erweiterten Formeln von Nernst und von Jahn.

Es hat sich nun in der Tat für mässig verdünnte Lösungen bisher stets, sofern hinreichendes experimentelles Material beschafft werden konnte, ergeben, dass sie durch die einfachen Gesetze idealer Verdünnung unter Berücksichtigung der neu auftretenden Reaktionen beherrscht werden können, und man hat so einerseits die gelegentlich supponierten geheimnisvollen Kräfte auf gewöhnliche chemische Reaktionen zurückzuführen vermocht, andererseits Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Konstitution gelöster Elektrolyte von der Konzentration gewonnen[1]).

Hierbei hat sich nun ergeben, dass schon die stärksten Elektrolyte, wie die Salze der Alkalien, nicht einfach nach dem gewöhnlichen Schema $AB = A + B$ dissoziiert sein können, sondern in merklichen Mengen komplexe Ionen bilden, was bei binären Elektrolyten formal auf Polymerie des ganzen Salzes nach $n(AB) = (AB)_n$ zurückgeführt werden muss. Hierfür sprechen, trotz des erwähnten prinzipiellen Einwandes, die oben angeführten Berechnungen von Goebel[2]).

Bei ternären Elektrolyten hat sich bisher zwar vielfach zeigen lassen, dass nicht nur Stufendissoziation, sondern auch Komplexbildung schon in Verdünnungen unterhalb 0·1 Mol/Liter auftritt[3]). Es ist aber noch kaum möglich gewesen, die Konstanten dieser Gleichgewichte auszurechnen. Dies ist wesentlich durch den Umstand verschuldet,

---

[1]) Es scheint mir deshalb bis jetzt nicht nötig zu sein, eine radikale Änderung unserer durch Arrhenius begründeten Auffassung von der Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziation vorzunehmen, wie dies z. B. in den letzten Jahren durch die Theorie von Herrn Bjerrum gefordert worden ist.

[2]) Bezüglich des Einwandes gegen Goebels Berechnungsweise scheint mir die Sache so zu liegen, dass Goebel durch seine aus dem Verhalten des Zuckers abgeleitete Formel, die er dann auf Elektrolyte anwendet, den Einfluss der Hydratation und der damit eventuell verbundenen Konstitutionsveränderung des Wassers berücksichtigt. Da diese Effekte nicht allzu gross sind, so darf man sie vielleicht in den betrachteten Konzentrationsgebieten auch für die Elektrolyte mit ungefähr gleichem Betrage in Rechnung setzen; es bleibt dann als Ursache der Anomalie nur die Selbstassoziation des Salzes übrig, die Goebel in seine Rechnung einbezieht. Trifft dies zu, so könnten Goebels Ergebnisse in der Tat der Wahrheit nahe kommen. — Goebels Dissoziationskonstante liegen übrigens den für hohe Verdünnungen von Roth (Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 599 (1912) aus sorgfältiger kritischer Verwertung des Zahlenmaterials abgeleiteten nahe.

[3]) Vgl. etwa McBain, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 215 (1905). — Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 602 (1901). — Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 211 (1905); **18**, 237 (1912); **19**, 798 (1913). — Die Untersuchungen von Harkins waren mir bis jetzt im Original nicht zugänglich.

dass die Häufung der Beziehungen die direkte Ermittlung der Konzentrationen von möglichst vielen Komponenten erforderlich macht, will man nicht Gefahr laufen, sehr falsche quantitative Schlüsse zu ziehen und grosse Fehlerübersetzungen zu erhalten.

Solche direkte Bestimmungen aber lassen sich nur in günstig liegenden Einzelfällen durchführen. Für Ionen sind bisweilen spezifische Reaktionen verwendbar, seltener für undissoziierte Reste. Komplexe und Stufenionen lassen solche Bestimmungen im allgemeinen wohl nicht zu. Für undissoziierte Reste hat man Verteilungsmessungen benutzt[1]), für Ionen, nach Noyes[2]) Vorgange, Löslichkeitsverminderungen oder elektromotorische Kräfte; Wasserstoff und Hydroxyl erlaubten auch Anwendung katalytischer Methoden.

Will man also mit einiger Aussicht auf Erfolg arbeiten, so muss man möglichst viele Bestandteile direkt zu bestimmen suchen. —

Als ich im Sommer 1919 auf Ersuchen des Herrn Geheimrat Paul in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie mit verschiedenen physiko-chemischen Fragen beschäftigt war, gab mir das dort seit Jahren bearbeitete Problem der Entsäuerung des Weines Veranlassung zur Fortsetzung meiner Studien über ternäre Elektrolyte. Im Zusammenhang mit der Weinfrage wählte ich als Objekte zunächst Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure, da diese drei wichtigen Säuren trotz verschiedener vorhandener Untersuchungen noch weiterer Aufklärung bedürfen. Dabei ergab sich zugleich die Notwendigkeit von Messungen an den neutralen und sauren Salzen und damit die Möglichkeit, auch für diese die Ionenkonstitution und die Gleichgewichtsverhältnisse festzustellen.

I. Allgemeines über ternäre Elektrolyte.

Bereits in einer früheren Publikation[3]) hatte ich nach dem Vorgange von Luther[4]) und Noyes und Stewart[5]) zur Ermittlung der Dissoziation des HSO_4' das saure Natriumsalz benutzt. Dabei war nur der Umstand störend, dass die aktuelle Konzentration des $Na^{\cdot}$-Ions

---

[1]) Z. B.: Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 563 (1904), für H_2SO_3; Noyes und Stewart, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1133 (1910), für H_2SO_4; Chandler und McKoy, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 688 (1908), für $(COOH)_2$ und verwandte Stoffe.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 152 (1898).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 398 (1911).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 294 (1907).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1133 (1910).

nicht direkt bestimmt werden konnte, weil ein spezifisches Reagens dafür nicht existierte. Wie die nachfolgende Betrachtung zeigt, würde die Kenntnis dieses Ions die Berechnungsführung sehr vereinfachen.

A. Dissoziation eines sauren Salzes.

Wenn ein saures Salz der Formel AHS (wo A ein einwertiges Metall, H den Wasserstoff, S das zweiwertige Säureradikal bedeutet) in verdünnter Lösung Ionen bildet, so können, abgesehen von Komplexen, folgende Stoffe auftreten[1]):

Formel	Konzentration (Mol/Liter)	Formel	Konzentration (Mol/Liter)
AHS	u	$H^{\cdot}$	h
A_2S	v	S''	s
H_2S	w	HS'	s_h
$A^{\cdot}$	a	AS'	s_a

Die Gesamtkonzentration C stellt sich dann dar als

$$C = u + s_h + s_a + s + v + w \tag{1a}$$

$$C = u + a + s_a + 2v \tag{1b}$$

$$C = u + s_h + h + 2w, \tag{1c}$$

woraus zunächst folgt

$$a + h = s_h + s_a + 2s, \tag{2}$$

die auch von der Tatsache der Elektroneutralität geforderte Beziehung, welche, wie man hier erkennt, ganz allgemein aus der Definition der Konzentration und der Äquivalenz folgt und auch für jedes beliebige ionenfreie Gleichgewicht in entsprechender Form gelten muss[2]).

Nehmen wir nun an, die Konstante

$$K_2 = \frac{h \cdot s}{s_h} \tag{3}$$

sei bekannt, so folgt weiter

$$s_a = a + h - s\,\frac{2K_2 + h}{K_2} = a + h - s_h\,\frac{2K_2 + h}{h}. \tag{4}$$

[1]) McKoy, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 688 (1908). — Noyes, loc. cit.

[2]) Der experimentell begründete Satz von der Elektroneutralität ionenhaltiger Lösungen erlaubt daher die folgende Fassung: Entspricht jeder Valenz eines Spaltstückes eine Ladung, so kann die Verteilung dieser Ladungen auf die Ionen nicht beliebig sein, sondern es lässt sich stets angeben, welche Ionen qualitativ gleiche Ladung haben müssen.

Aus (1) ergibt sich

$$\begin{cases} \text{I.} & a + s_a = h + s_h + 2(w - v), \\ \text{II.} & a = s_h + s + (w - v), \\ \text{III.} & h = s_a + s + (v - w). \end{cases}$$

w und v kann man nicht immer direkt bestimmen, aber es tritt nur ihre Differenz auf, und diese muss mit fortschreitender Verdünnung immer mehr der Null nahe kommen.

Setzen wir nun als Näherung $w - v = 0$, so ergibt die Diskussion von I. zwei Fälle:

a) es ist tatsächlich $w > v$. Dann wird die Differenz $s_h - s_a$, unter der falschen Annahme $w = v$ aus den direkt messbaren Grössen a und h berechnet, zu gross gefunden werden.

b) es ist tatsächlich $w < v$. Dann ist, ebenso berechnet, $s_h - s_a$ zu klein.

Berechnet man endlich die zweite Dissoziation $AS' = A' + S''$, so wird die Konstante

$$k_2 = \frac{a \cdot s}{s_a} \tag{5}$$

sich nach a) wie nach b) falsch ergeben und mit wachsender Verdünnung gegen den wahren Wert konvergieren.

Der Fall a) dürfte im allgemeinen der Wahrheit näher kommen, wenigstens so lange das Kation A' von einem wenig edlen Metalle gebildet wird. Die von Luther[1]) und später von mir[2]) durchgeführten Berechnungen gehen von dieser Voraussetzung aus.

Die weitere Entwicklung der Formel ergibt noch für $w - v = 0$

$$\left.\begin{aligned} s &= a \cdot \frac{K_1}{K_2 + h} \\ s_h &= a \cdot \frac{h}{K_2 + h} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und s_a nach (4) oder (2). Dann kann man, wenn a und h direkter Messung zugänglich sind, k_2 nach (5) berechnen und aus dessen Konstanz auf die Zulässigkeit der gemachten Annahmen $w = v$ schliessen.

Denn die Konstanz darf nur erwartet werden, wenn $w = v$ schon in den hohen Konzentrationen erfüllt ist, andernfalls muss ein Gang von k_2 eintreten.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 294 (1907).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 398 (1911).

B. Das neutrale Salz.

Es fehlen nun noch die Beziehungen

$$K_1 = \frac{h \cdot s_h}{v} \tag{7}$$

$$k_1 = \frac{a \cdot s_a}{v}. \tag{8}$$

Um diese zu gewinnen, kann man einen der Teilelektrolyte A_2S oder H_2S, also Neutralsalz oder freie Säure, betrachten[1]).

Mit Hilfe von k_2 erhält man für das Neutralsalz die Dissoziation der ersten Stufe, sobald a gemessen werden kann, da ausser (5) folgende Beziehungen gelten:

$$a = s_a + 2s \qquad C = s + s_a + v. \tag{9}$$

Daraus folgt:

$$s_a = \frac{a^2}{a + 2k_2} \quad \text{oder} \quad s = \frac{a k_2}{a + 2k_2} \tag{10}$$

und alles übrige. Ist also hier a messbar, so ist auch k_1 bekannt.

C. Die freie Säure.

K_1 ergibt sich nun sofort nach (7) und (8) aus den am sauren Salze gemessenen Werten als

$$K_1 = k_1 \frac{h \cdot s_h}{a \cdot s_a} \tag{11}$$

oder aus Messungen von h an der freien Säure analog wie beim Neutralsalze.

II. Experimentelles.

Die Durchführung der Berechnung hängt hauptsächlich von der Messbarkeit der Kationkonzentration a und vom Zutreffen der Annahme $w = v$ ab; wir müssen also ein saures Salz finden, das beiden Bedingungen genügt. Natrium und Kalium können deshalb kaum in Frage kommen. Ich habe das Thalliumsalz benutzt, das ein in jeder Beziehung geeigneter Stoff ist, und die Konzentrationen des Thallo-

[1]) Berechnungen dieser Art für Säuren sind von Wegscheider und von Goebel durchgeführt worden. Aus Gründen, die besser später erörtert werden, wollen wir den oben beschriebenen anderen Weg wählen.

ions sowie des Wasserstoffions elektrometrisch ermittelt. Ausserdem wurden Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung an diesem sowie am neutralen Salze gemessen.

Die Leitfähigkeit bedarf keiner besonderen methodischen Beschreibung; es wurde die übliche Anordnung benutzt, jedoch jede Lösung für sich im Masskolben hergestellt, was für genaue Messungen langer Serien besser ist als das Ostwaldsche Verfahren, selbst bei Verwendung guter Pipetten. Das Leitfähigkeitswasser hatte im Durchschnitt 1 bis $1.6 \cdot 10^{-6}$ spez. Leitfähigkeit; dieser Wert wurde beim sauren Salze ganz oder teilweise vernachlässigt, beim neutralen voll abgezogen. Alle Messungen wurden bei 18° ausgeführt.

Zu den Gefrierpunktsmessungen wurde das Verfahren von Richards benutzt. Die Lösung wurde in einem Hilfsgefäss zum Gefrieren gebracht, dann mit dem Eis in das Dewargefäss gefüllt und nach Ermittlung der Gefriertemperatur — unter Rühren — sofort zur Analyse gebracht. Die entnommenen Proben wurden bei 18° mit der Pipette abgemessen und sodann zwecks Dichtebestimmung gewogen. Die konzentrierte Urlösung des $TlHSO_4$ wurde durch Lösen von Tl_2SO_4 in der Lösung einer äquivalenten Menge H_2SO_4 hergestellt. Die Analyse geschah beim sauren Salze durch Titrieren mit $NaOH$, beim neutralen durch Sulfatbestimmung. Der Gradwert des Thermometers wurde auf Grund einer Serie von Messungen an Schwefelsäurelösungen mittels der Daten der Literatur geprüft.

Zur Ermittlung der Ionenkonzentrationen von Wasserstoff und Thallium dienten Wasserstoffgasketten und Amalgamketten. Jene bestanden einerseits aus 0·01 molarer Schwefelsäure, andererseits aus der fraglichen Lösung[1]). Zwischengeschaltet wurde sowohl eine dieser Lösungen wie auch gesättigtes und halbgesättigtes Gemisch von KNO_3 und $NaNO_3$[2]). Analog wurden die Amalgamketten aufgebaut. Es kam beiderseits das gleiche rund 5% Thallium enthaltende Amalgam[3]) zur Verwendung, ferner einerseits Thallonitratlösung (0·02 molar), andererseits die vorgelegte Sulfatlösung; die drei Zwischenlösungen wurden analog wie bei den Säureketten gebildet.

---

[1]) Der in üblicher Weise gereinigte Wasserstoff passierte beide Elektroden in Parallelschaltung.

[2]) Ostwald-Luther, 3. Aufl., 3, 449.

[3]) Das Thalliumamalgam ist bei Sauerstoffabschluss unter Wasser sehr lange haltbar; die stets benutzte Vorsichtsmassregel: Durchleiten von gereinigtem Wasserstoff, ist höchstens für sehr verdünnte Lösungen von Bedeutung (vgl. auch Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 733 (1910).

Das benutzte Kapillarelektrometer — ein Galvanometer stand leider nicht zur Verfügung — hatte die gewöhnliche Empfindlichkeit auf etwa 0·2 Millivolt bei gut leitenden Lösungen, etwa 0·5 Millivolt bei hochverdünnten.

III. Schwefelsäure.

Die Ionenkonzentrationen in den Vergleichslösungen von H_2SO_4 und $TlNO_3$ wurden aus der Leitfähigkeit berechnet. Für die Säure $C = 0{\cdot}01$ habe ich $h = 0{\cdot}0148$, für das Thallosalz ($C = 0{\cdot}02$) $a = 0{\cdot}0181$ angenommen.

Die elektromotorischen Kräfte (in Volt) ergaben sich so wie folgt. (π_1 entspricht direkter Berührung, π_2 dem gesättigten, π_3 dem halbgesättigten Nitrat, π ist nach Bjerrum[1]) extrapoliert, a und h aus π in bekannter Weise berechnet.

Tabelle 1.

Kette: $\overset{+}{TlHg_x}$ | $TlNO_3$ ($C = 0{\cdot}02$) | N[2]) | $TlHSO_4$ (C) | $\overset{-}{Hg_xTl}$

C	π_1	π_2	π_3	π	a
0·157	+ 0·0127	— 0·0295	— 0·0299	— 0·0291	0·0585
0·0785	+ 0·0146	— 0·0186	— 0·0182	— 0·0190	0·0389
0·0471	+ 0·0198	— 0·0090	— 0·0090	— 0·0090	0·0260
0·0314	+ 0·0257	— 0·0018	— 0·0014	— 0·0022	0·0198
0·0157	+ 0·0286	+ 0·0132	+ 0·0138	+ 0·0126	0·0110
0·00785	—	+ 0·0279	+ 0·0283	+ 0·0275	0·0060
0·00393	+ 0·0505	+ 0·0425	+ 0·0430	+ 0·0420	0·0034

Tabelle 2.

Kette: $\overset{+}{PtH_2}$ | H_2SO_4 ($C = 0{\cdot}01$) | N | $TlHSO_4$ (C) | $\overset{-}{H_2Pt}$

C	π_1	π_2	π_3	π	h
0·156	— 0·0220	— 0·0319	— 0·0317	— 0·0321	0·0535
0·0781	—	— 0·0215	— 0·0207	— 0·0223	0·0362
0·0392	— 0·0160	— 0·0088	— 0·0072	— 0·0104	0·0224
0·0196	+ 0·0038	+ 0·0018	+ 0·0020	+ 0·0016	0·0139
0·00980	+ 0·0086	+ 0·0142	+ 0·0143	+ 0·0141	0·0083

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 429 (1905).

[2]) Mit N sollen die oben erwähnten Nitratlösungen (bzw. KCl-Lösungen) bezeichnet werden.

Diese Werte von a und h ergeben, graphisch auf runde Werte von C interpoliert[1]), folgende Übersicht, in die die nach den oben entwickelten Formeln berechneten Ionenkonzentrationen sowie k_2 aufgenommen sind; K_2 wurde zu 0·017 angenommen[2]).

Tabelle 3.

C	a	h	s	s_h	s_a	k_2
0·15	0·057	0·052	0·014	0·043	0·038	0·021
0·12	0·050	0·046	0·013	0·036	0·033	0·020
0·10	0·044	0·042	0·013	0·032	0·029	0·020
0·09	0·041	0·040	0·012	0·029	0·027	0·018
0·08	0·038	0·037	0·012	0·026	0·025	0·018
0·07	0·035	0·034	0·011	0·023	0·022	0·019
0·06	0·031	0·031	0·011	0·020	0·019	0·019
0·05	0·027	0·027	0·010	0·017	0·017	0·017
0·04	0·023	0·023	0·010	0·014	0·013	0·018
0·03	0·019	0·019	0·0088	0·0098	0·010	0·014
0·02	0·013	0·0139	0·0074	0·0061	0·0065	0·015
0·01	0·0076	0·0083	0·0051	0·0025	0·0032	0·012
0·008	0·0063	0·0068	0·0045	0·0018	0·0023	0·013
0·005	0·0042	0·0045	0·0033	0·00088	0·0013	0·011
0·003	0·0026	0·0028	0·0022	0·00037	0·0006	0·015
0·002	0·0018	0·0018	0·0016	0·00017	0·0002	[0·017]
0·001	0·00095	0·00097	0·0009	0·00005	0·00007	[0·012]
						0·014

k_2 ergibt sich also als recht gut konstant schon nahe unterhalb $C = 0·1$. Wir nehmen als Mittelwert $k_2 = 0·014$ an; zwar sind die Werte für kleine C etwas niedriger, doch haben wir dort auch mit grösseren Fehlereinflüssen zu rechnen. Jedenfalls rechtfertigt die Konstanz von k_2 über ein solches Intervall die Annahme der Gültigkeit von $w - v = 0$ auch in den höheren Konzentrationen; weiterhin spricht auch für das Zutreffen dieser Annahme, welche zu einem Werte von k_2 führt, der mit dem von K_2 fast übereinstimmt, die experimentell gefundene Tatsache, dass im ganzen Gebiete a und h einander praktisch gleich sind, ein Umstand, der die Vermutung stützt, dass in diesem besonderen Falle auch die anderen Konzentrationen einander nahe gleich seien.

Oberhalb $C = 0·1$ ist die Annahme $v = w$ wahrscheinlich falsch, doch scheint, wie der geringe Gang von k_2 zeigt, der Einfluss dieses Fehlers für diese Rechnung nicht sehr gross zu sein.

[1]) Die Interpolation für hochverdünnte, nicht gemessene Konzentrationsgebiete ist erlaubt, da der Endpunkt der Kurve für $\frac{h}{C}$ resp. $\frac{a}{C}$ bei $C = 0$ bekannt ist.

[2]) Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 398 (1911).

Dass wir oberhalb $C = 0{\cdot}1$, vielleicht schon oberhalb $C = 0{\cdot}05$, die einfache Annahme aufgeben müssen, scheint auch durch die Kryoskopie der Lösungen gefordert zu werden. Es fand sich nämlich, wenn Δ die Depression in Graden, d das spezifische Gewicht, m die Anzahl Mol pro kg Wasser, $E = 1{\cdot}856$ die Depressionskonstante bedeutet, folgende Tabelle.

Tabelle 4.
Gefrierpunktserniedrigung von $TlHSO_4$.

C	d_{18}^{18}	m	Δ
0·1007	1·0234	0·1015	0·377
0·0804	1·0178	0·0809	0·304
0·0590	1·0138	0·0593	0·231
0·0353	1·0078	0·0354	0·144
0·0227	1·0049	0·0227	0·091
0·00997	1·0016	0·00998	0·043

Nun muss aus bekannten Gründen[1]) in diesem Falle, wenn $\Delta = G \cdot E$,

$$G - m = a + h \tag{12}$$

sein, sofern keine Komplikationen vorhanden sind. Interpolieren wir nun und berechnen diese Differenz, so erhalten wir Tabelle 5, in die $a + h$ gemäss Tabelle 3 aufgenommen ist.

Tabelle 5.

C	Δ	m	G	$G - m$	$a + h$
0·1	0·379	0·1007	0·204	0·103	0·086
0·09	0·336	0·0906	0·181	0·090	0·081
0·08	0·301	0·0805	0·162	0·081	0·075
0·07	0·260	0·0704	0·140	0·071	0·069
0·06	0·235	0·0603	0·127	0·067	0·064
0·05	0·200	0·0502	0·107	0·057	0·055
0·04	0·163	0·0401	0·088	0·048	0·046
0·03	0·121	0·0301	0·065	0·035	0·037
0·02	0·085	0·0200	0·046	0·026	0·027
0·01	0·043	0·0100	0·023	0·013	0·016

Die höheren Konzentrationen ergeben also unzweifelhaft zu hohe Werte für $G - m$. Erklären können wir diese, abgesehen von ev. Temperatureinfluss auf das Gleichgewicht, entweder durch die An-

[1]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 602 (1901).

nahme, dass komplexe Thalloionen vorhanden sind, in welchem Falle

$$G - m = a + \Sigma a_x + h \tag{12a}$$

resultieren müsste und unser Schema (1) falsch wäre, oder durch starke Hydratation[1]).

Als Resultat ist also zu verzeichnen, dass die Konstante der Reaktion $Tl^{\cdot} + SO_4'' = TlSO_4'$ den Wert

$$k_2 = 0.014$$

hat.

Um nun die noch fehlenden Grössen u, v, w sowie die Konstanten K_1 und k_1 zu bestimmen, können wir, wie oben erwähnt wurde, Bestimmungen am Neutralsalze Tl_2SO_4 verwenden.

Die Messungen wurden in gleicher Weise durchgeführt und berechnet, wie die am sauren Salze und bedürfen keiner Erläuterungen. Die Elektrometrie ergab folgende Tabelle.

Tabelle 6.

Kette: $\overset{+}{TlHg_x}$ | $TlNO_3$ ($C = 0.02$) | N | Tl_2SO_4 (c) | $\overset{-}{TlHg_x}$

C	π_1	π_2	π_3	π	a
0.0980	− 0.0226	− 0.0397	− 0.0397	− 0.0397	0.0885
0.0642	− 0.0178	− 0.0304	− 0.0302	− 0.0306	0.0615
0.0500	− 0.0139	− 0.0269	− 0.0264	− 0.0274	0.0542
0.0300	− 0.0052	− 0.0167	− 0.0163	− 0.0171	0.0359
0.0138	+ 0.0071	− 0.0006	− 0.0004	− 0.0008	0.0188
0.0055	+ 0.0243	+ 0.0200	+ 0.0202	+ 0.0198	0.00825

Die Interpolation und Anwendung der Formeln (7) bis (10) führt weiter zu folgender Tabelle:

Tabelle 6a.

C	a	s_a	s	v	k_1
0.1	0.090	0.069	0.0107	0.020	0.31
0.09	0.082	0.061	0.0104	0.019	0.26
0.08	0.074	0.054	0.0102	0.016	0.25
0.07	0.066	0.046	0.0098	0.014	0.22
0.06	0.058	0.039	0.0095	0.011	0.21
0.05	0.051	0.033	0.0090	0.008	0.21
0.04	0.044	0.027	0.0083	0.0047	0.25
0.03	0.035	0.019	0.0078	0.0028	0.24
0.02	0.025	0.011	0.0061	0.0021	[0.15]
					0.23

[1]) Vgl. Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 599 (1912).

Unter Weglassung der ersten beiden Werte für hohe Konzentrationen und des stark fehlerempfindlichen letzten erhalten wir also als Konstante des Gleichgewichtes $Tl_2SO_4 = Tl' + TlSO'_4$ den Wert

$$k_1 = 0{\cdot}23.$$

Auch hier scheint für die höheren Konzentrationen das einfache Dissoziationsschema zu eng zu sein, und man wird wohl die Annahme von komplexen Ionen zu Hilfe nehmen müssen. Die Gefrierpunktsmessungen wurden in gleicher Weise durchgeführt wie beim sauren Salze und sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.

Gefrierpunktserniedrigung von Tl_2SO_4.

C	d_{18}^{18}	m	Δ
0·0528	1·0213	0·0531	0·200
0·0400	1·0156	0·0402	0·157
0·0271	1·0107	0·0272	0·110
0·0149	1·0055	0·0149	0·067
0·0115	1·0040	0·0115	0·059

Interpoliert man und bildet die Differenz $G - m$, die gleich a sein soll, so folgt:

Tabelle 8.

C	Δ	m	G	$G-m$	a
0·05	0·190	0·0503	0·102	0·052	0·051
0·04	0·157	0·0402	0·084	0·045	0·044
0·03	0·121	0·0301	0·065	0·035	0·035
0·02	0·086	0·0200	0·046	0·026	0·026
0·01	0·045	0·0100	0·024	0·014	0·014

Wie beim sauren Salze ist also hier bis $C = 0{\cdot}05$ keine Anomalie bemerkbar.

Der Annahme $k_1 = 0{\cdot}23$ für verdünnte Lösungen unterhalb etwa $C = 0{\cdot}08$ dürften somit wohl keine ernsten Bedenken mehr entgegenstehen. Wir können darum nun auch versuchen, K_1, die erste Konstante der Schwefelsäure, mit Hilfe der am sauren Salze gewonnenen Zahlenwerte zu berechnen. Dies kann durch Anwendung der Gleichung (11) geschehen, und die so nach Tabelle 3 berechneten Werte von K_1 folgen hier.

Tabelle 9.

C	K_1	C	K_1
0·15	0·24	0·03	0·23
0·12	0·23	0·02	0·22
0·10	0·25	0·01	0·20
0·09	0·24	0·008	0·19
0·08	0·23	0·005	0·17
0·07	0·23	0·003	0·15
0·06	0·24	0·002	0·20
0·05	0·23	0·001	0·17
0·04	0·24	—	—

Das Mittel ist, wenn wir wieder die Zahlen oberhalb $C = 0{\cdot}08$ ausser Betracht lassen:

$$K_1 = 0{\cdot}21.$$

Diesen Wert benutzen wir nun weiter, um die Dissoziation der freien Schwefelsäure zu berechnen. Dieser Fall, analog formuliert wie für das neutrale Salz, soll folgender Beziehung[1]) gehorchen, wenn alle bisher gemachten Voraussetzungen richtig sind

$$h^3 + h^2 K_1 - h K_1 (C - K_2) - 2 K_1 K_2 C = 0. \qquad (13)$$

Da $K_1 = 0{\cdot}21$ und $K_2 = 0{\cdot}017$ bekannt sind, ist h — am einfachsten durch Probieren — leicht zu berechnen. Die gefundenen Zahlen für h wollen wir etwas weiter unten mit den experimentell gefundenen vergleichen, vorher aber noch einige für diesen Vergleich vorgenommene Messungen mitteilen.

Da gute Leitfähigkeitsbestimmungen vorhanden sind, so waren nur noch die merkwürdiger Weise noch fehlenden Gaskettenmessungen zu machen. Wir wollen jedoch auch die eigentlich nur für Aichzwecke vorgenommenen kryoskopischen Bestimmungen anführen, da sie vollkommen mit den Messungen von Loomis[2]), Wildermann[3]), Hausrath[4]), Roth und Knothe[5]), Drucker[6]) übereinstimmen[7]).

Es folgen zunächst die Gefrierpunktsmessungen, die in derselben Weise wie bei $TlHSO_4$ ausgeführt wurden.

[1]) Ableitung s. S. 400.

[2]) Wied. Ann. **51**, 510 (1894).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 348 (1894); **19**, 241 (1896).

[4]) Ann. d. Physik (4) **9**, 547 (1902).

[5]) Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen.

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 400 (1911).

[7]) Meine Serie darf nicht vielleicht nur als Aichkriterium gelten, weil das benutzte Thermometer — von Siebert und Kühn — bei der Phys.-Techn. Reichsanstalt geprüft worden war.

Tabelle 10.

C	d^{18}_{18}	m	Δ
0·1720	1·010	0·1733	0·670
0·1494	1·010	0·1500	0·581
0·0957	1·009	0·0957	0·378
0·0578	1·004	0·0578	0·241
0·0347	1·002	0·0347	0·145
0·0227	1·000	0·0227	0·098
0·0160	1·000	0·0160	0·067

Da die Kette

$$\overset{+}{PtH_2} \;\Big|\; \underset{C_1}{H_2SO_4} \;\Big|\; N \;\Big|\; \underset{C_2}{H_2SO_4} \;\Big|\; \overset{-}{H_2Pt}$$

bisher noch nicht gemessen ist, so habe ich sie in gleicher Weise, wie die Thallohydrosulfatkette, nur mit dem Unterschiede, dass im Zwischengefäss gesättigtes (π_2) und halbgesättigtes (π_3) KCl verwendet wurde, ebenfalls bei 18° gemessen. Um die Extrapolation möglichst klein zu machen, wurden C_1 und C_2 wenig verschieden gewählt. Die Resultate folgen hier.

Tabelle 11.

C_1	C_2	π_1	π_2	π_3	π
0·1218	0·0902	0·0032	0·0078	0·0070	0·0086
0·0902	0·0609	0·0018	0·0075	0·0065	0·0085
0·0609	0·0390	0·0040	0·0086	0·0080	0·0092
0·0390	0·0195	0·0020	0·0140	0·0130	0·0150
0·0195	0·00976	0·0042	0·0154	0·0138	0.0170
0·00976	0·00732	0·0020	0·0060	0·0060	0·0060
0·00732	0·00365	0·0010	0·0140	0·0136	0·0144
0·00365	0·001218	0·0011	0·0290	0·0286	0·0294
0·001218	0·000609	—	0·012	0·011	0·013

Die Leitfähigkeitswerte können der Literatur entnommen werden. Als Grenzwert der molaren Leitfähigkeit bei 18° habe ich die Zahl $\mu_\infty = 313 + 67 = 380$ gewählt.

Wir wollen nun die Ergebnisse der drei Methoden vergleichen. Die Gefrierpunkte müssen direkt die Wasserstoffionenkonzentration $h = G - m$ ergeben; aus der Leitfähigkeit berechnen wir h unter Annahme des einfachen Schemas $H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$; für die Gaskettenmessungen addieren wir die Werte von π und nehmen für $C_2 = 0{\cdot}000609$ die Wasserstoffkonzentration auf Grund der Leitfähigkeit zu $h = 0{\cdot}00114$ an.

Dies ergibt die Werte in Tabelle 12. Aus der Interpolation aller Zahlen auf runde Konzentrationen erhält man Tabelle 13.

Tabelle 12.

C	h	C	h
0·1218	0·141	0·00976	0·0137
0·0902	0·100	0·00732	0·0107
0·0609	0·0708	0·00365	0·0061
0·0390	0·0490	0·001218	0·00192
0·0195	0·0268	0·000609	0·00114

Tabelle 13.

C	$G-m$	h	$2C\cdot\frac{\mu}{\mu_\infty}$	μ
0·15	0·166	—	0·166	420
0·12	0·135	0·138	0·134	425
0·10	0·117	0·111	0·113	428·0
0·09	0·105	0·100	0·102	429·5
0·08	0·094	0·090	0·091	432·0
0·07	0·084	0·080	0·081	435·7
0·06	0·074	0·070	0·070	441·5
0·05	0·062	0·060	0·059	450·0
0·04	0·051	0·050	0·049	465·0
0·03	0·039	0·0386	0·0387	489·5
0·02	0·027	0·0270	0·0275	522·5
0·01	0·014	0·0143	0·0151	572·0
0·008	0·011	0·0116	0·0123	585·5
0·005	0·007	0·0075	0·0081	616·0

Die Übereinstimmung der drei Kolumnen für die nach drei Methoden ermittelte Wasserstoffkonzentration ist vollkommen, obwohl die Fehlereinflüsse der drei Methoden recht verschieden sind und das einfache Schema $H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$, das für die Leitfähigkeit angenommen ist, sicher nicht zutrifft.

Es ist wohl anzunehmen, dass weder das Schema

$$H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$$

noch das weitere

$$H_2SO_4 = H^{\cdot} + HSO_4' + SO_4''$$

in dem ganzen Konzentrationsgebiete bis $C = 0{\cdot}15$ hinauf zutrifft, denn die Berechnung von h mit $K_1 = 0{\cdot}21$ und $K_2 = 0{\cdot}017$ nach Formel (13) ergibt

Tabelle 14.

C	$h_{gef.}$	$h_{ber.}$
0·15	0·166	0·115
0·12	0·136	0·097
0·10	0·114	0·086
0·08	0·095	0·074
0·06	0·071	0·060
0·04	0·050	0·045
0·02	0·0273	0·026
0·01	0·0147	0·0148
0·008	0·0120	0·0120
0·005	0·0078	0·0080

Erst unterhalb $C = 0·04$ stimmen also die berechneten Werte mit den gefundenen, oberhalb muss also eine Komplikation vorliegen. Auffallend bleibt gegenüber diesem Befund die weitgehende Konstanz von K_1 in Tabelle 9; die Aufklärung dieser Verhältnisse muss der Zukunft überlassen werden, vielleicht aber darf vermutet werden, dass die in höheren Konzentrationen bei Schwefelsäure auftretende Komplikation in Tabelle 9 durch die analoge Erscheinung am sauren Thallosulfate (vgl. Tabelle 5) irgendwie kompensiert wird, so dass eine scheinbare Konstanz von k_1 und damit von K_1 in Konzentrationen oberhalb etwa $C = 0·04$ stattfinden kann.

Als bisheriges Gesamtergebnis nehmen wir also an, dass in Lösungen von etwa $C = 0·04$ abwärts die Dissoziation von Schwefelsäure und von Thallosulfat durch folgende Gleichgewichtsbeziehungen geregelt wird

$$\frac{[H]\cdot[HSO_4]}{[H_2SO_4]} = K_1 = 0·21, \quad \frac{[H]\cdot[SO_4]}{[HSO_4]} = K_2 = 0·017,$$

$$\frac{[Tl]\cdot[TlSO_4]}{[Tl_2SO_4]} = k_1 = 0·23, \quad \frac{[Tl]\cdot[SO_4]}{[TlSO_4]} = k_2 = 0·014.$$

Endlich können wir noch versuchen, die Ionenbeweglichkeiten zu ermitteln. Hierfür ist nur die Kombination der Leitfähigkeit mit den bekannten Ionenkonzentrationen und Beweglichkeiten erforderlich.

Die Molarfähigkeit μ des neutralen Salzes steht zu den Ionenkonzentrationen und den Beweglichkeiten l_{Tl}, l_{SO_4}, l_{TlSO_4} in der einfachen Beziehung

$$\mu \cdot C = a \cdot l_{Tl} + s \cdot l_{SO_4} + s_a \cdot l_{TlSO_4}, \tag{14}$$

worin nur l_{TlSO_4} unbekannt ist. Die in der Literatur vorhandenen

Leitfähigkeitsdaten erlauben also die Berechnung von l_{TlSO_4}. Wir nehmen dabei $l_{SO_4} = 2{,}67$ an[1]), $l_{Tl} = 62·4$, indem wir diese Zahl aus l_{SO_4} und der von Falk[2]) bei 25° gemessenen Überführungszahl des Tl in Tl_2SO_4 ableiten. Falk fand für $C = 0·1$ 0·476, für $C = 0·03$ 0·479. Setzen wir demnach als Grenzwert 0·481, so wird $l_{Tl^{\cdot}} = 62·4$ und für Tl_2SO_4 $\mu_\infty = 2(62·4 + 67) = 259·6$.

Die Leitfähigkeitswerte des Tl_2SO_4 entnehmen wir der Untersuchung von Hunt[3]), die Zahlen für a, s, s_a der Tabelle 6a. Dann ergibt sich

Tabelle 15.

C	μ	l_{TlSO_4}
0·1	147·6	112
0·09	150·3	115
0·08	153·4	116
0·07	157·1	121
0·06	161·3	122
0·05	166·2	119
0·04	172·6	113
0·03	180·7	116
0·02	191·2	120
0·01	209·0	[95]

Diese Zahlen für $TlSO_4'$ sind auffallend konstant, oberhalb wie unterhalb etwa $C = 0·04$. Wir dürfen demnach wohl die Beweglichkeit von $TlSO_4'$ bei 18° zu etwa 116 annehmen.

Es liegt nahe, einen Vergleich mit ähnlichen Zwischenionen zu machen. Von solchen kennen wir nur wenige Beweglichkeiten; es seien hier folgende angeführt

Ion	Beweglichkeit bei 18°
$TlSO_4'$	116
HSO_4'	33[4])
HSO_3'	45[5])
HPO_4''	107[6])
H_2PO_4'	26[6])

[1]) Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 481.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1555 (1910).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 795 (1911).
[4]) Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 398 (1911).
[5]) Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 257 (1911).
[6]) Abbott und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 729 (1909).

Diese Zahlen scheinen nun näherungsweise einer einfachen Regel zu gehorchen. Es ist nämlich für $TlSO_4$

$$\frac{l_{SO_4} - l_{TlSO_4}}{l_{Tl}} = \frac{134 - 116}{62} = 0{\cdot}29,$$

für HSO_4'

$$\frac{l_{SO_4} - l_{HSO_4}}{l_H} = \frac{134 - 33}{313} = 0{\cdot}32. \qquad (14a)$$

Analog ergibt sich für HSO_3' der Quotient 0·25, für PO_4''' [1]) und HPO_4'' 0·31, für HPO_4'' und H_2PO_4' 0·26.

Die nahe Übereinstimmung dieser Quotienten veranlasst zu dem Versuche, für andere analoge Ionen die Beweglichkeiten unter Benutzung des Mittelwertes 0·30 zu berechnen. Es kann dann nämlich versucht werden, die Dissoziationskonstanten der Neutralsalze, z. B. Na_2SO_4 aus Leitfähigkeiten zu berechnen. Wir wollen diesen Versuch machen.

Der bis jetzt nur bei sauren Salzen beschrittene einfache Weg besteht darin [2]), zunächst die erste Stufe $A_2S = A^{\cdot} + AS'$ als völlig zerfallen anzusehen und den Dissoziationsgrad γ_2 der zweiten Stufe mittels der drei bekannten Beweglichkeiten aus der Molarleitfähigkeit zu berechnen.

Ist l_a die Beweglichkeit von $A^{\cdot}$, l_{s_a} die von AS', l_s die von S'', so gilt für die beiden Dissoziationsgrade γ_2 und γ_1

$$\gamma_2 = \left(\frac{\mu}{\gamma_1} - l_a - l_{s_a}\right) \frac{1}{l_a - l_{s_a} + l_s} \qquad (15)$$

wenn μ die Molarleitfähigkeit ist. Bezeichnen ferner C die molare Konzentration des Salzes, k_1 die erste, k_2 die zweite Dissoziationskonstante, so gilt

$$k_1 = C \cdot \frac{\gamma_1^2(1 + \gamma_2)(1 - \gamma_2)}{1 - \gamma_1}, \qquad (16)$$

$$k_2 = C \cdot \frac{\gamma_1 \gamma_2 \cdot (1 + \gamma_2)}{1 - \gamma_2}. \qquad (17)$$

Für $\gamma_1 = 1$ wird also die Berechnung von γ_2 möglich, da alle Beweglichkeiten bekannt sind. Die daraus abgeleitete Konstante k_2 wird bei hoher Konzentration einen Gang haben — und zwar muss sie zu klein sein — mit fortschreitender Verdünnung muss sie asymptotisch richtig werden. Der so gewonnene Wert von k_2 erlaubt dann die Be-

---

[1]) Beweglichkeit 205 nach **Abbott** und **Bray**.

[2]) Vgl. z. B. **Luther**, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 294 (1907); **Drucker**, ebenda **17**, 398 (1911); **Jellinek**, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 257 (1911).

rechnung für höhere Konzentrationen unter Verzicht auf die bei diesen nicht mehr zutreffende Annahme $\gamma_1 = 1$, da man nur die Gleichungen (15) und (17) zu kombinieren und daraus γ_2 und γ_1 abzuleiten braucht. Man kann dann k_1 aus (16) finden.

Zunächst betrachteten wir Natriumsulfat

Tabelle 16.

$l_{Na} = 43, \quad l_{SO_4} = 134, \quad l_{NaSO_4} = 134 - 0.30 \cdot 43 = 121.$

$\gamma_1 = 1.$

C	μ	γ_2	k_2	k_2
0.025	168	0.07	0.0020	
0.01	184	0.36	0.0081	
0.005	194	0.54	0.0090	= 0.0090
0.0025	202	0.68	0.0090	
0.001	210	0.82	0.0084	
0.0005	214	0.89	0.0081	
0.00025	217	0.95	0.0093	
0.0001	219	0.98	0.0096	

Mit $k_2 = 0.0090$ finden wir weiter folgende Zahlen.

Tabelle 17.

$k_2 = 0.0090.$

C	μ	γ_2	γ_1	k_1	k_1
0.025	168	0.234	0.956	0.49	
0.05	157	0.145	0.916	0.49	
0.1	143	0.089	0.843	0.45	= 0.47
0.15	133	0.066	0.792	0.45	
0.25	119	0.045	0.720	0.46	

Die Konstanz ist vollkommen, auffallender Weise reicht sie bis in sehr hohe Konzentrationen. Weiterhin folge Lithiumsulfat, wo $l_{Li} = 33$, $l_{LiSO_4} = 134 - 0.30 \cdot 33 = 124$.

Tabelle 18.

$\gamma_1 = 1.$

C	μ	γ_2	k_1	k_1
0.01	164	0.16	0.0022	
0.005	174	0.40	0.0047	
0.0025	180	0.53	0.0043	= 0.0046
0.001	188	0.72	0.0044	
0.0005	193	0.84	0.0048	
0.00025	196	0.91	0.0048	

Tabelle 19.
$k_2 = 0.0046$.

C	μ	γ_2	γ_1	k_1	k_1
0.025	149	0.150	0.91	0.23	
0.05	136	0.090	0.85	0.24	= 0.24
0.1	122	0.055	0.75	0.25	
0.25	101	0.027	0.64	0.30	

Thalliumsulfat, in gleicher Weise berechnet, ergibt $k_2 = 0.013$ und $k_1 = 0.24$, was mit den oben S. 398 berechneten Werten 0.014 und 0.23 gut übereinstimmt, wie es auch sein muss.

Sodann entnehmen wir den unten folgenden Messungen an Silbersulfat[1]) die folgenden Daten.

Tabelle 20.
$\gamma_1 = 1$.

C	μ	γ_2	k_2	k_2
0.01	191.0	0.25	0.0044	
0.008	197.0	0.35	0.0058	
0.005	208.0	0.51	0.0078	
0.003	216.5	0.63	0.0084	
0.002	222.5	0.72	0.0088	= 0.0087
0.001	230.5	0.83	0.0089	
0.0005	235.5	0.90	0.0086	

Tabelle 21.
$k_2 = 0.0087$.

C	μ	γ_2	γ_1	k_1	k_1
0.008	197.0	0.447	0.964	0.17	
0.01	191.0	0.403	0.949	0.16	= 0.17
0.02	174.5	0.279	0.908	0.19	

Die vorstehenden Tabellen sind durch Interpolation abgeleitet aus den hier folgenden Leitfähigkeitsmessungen der Tabelle 22; (zugleich füge ich die an $AgHSO_4$ und $TlHSO_4$ gefundenen Zahlen, die vorläufig nicht verwendet werden, bei).

[1]) Es wurde angenommen $l_{Ag} = 54$, $l_{AgSO_4} = 134 - 0.3 \cdot 54 = 119$, also

$$\gamma_2 = \frac{\mu - 54 - 119}{134 + 54 - 119} = \frac{\mu - 173}{69}.$$

Tabelle 22.

Ag_2SO_4.

C	μ
0·02210	173·0
0·01061	189·9
0·005094	207·4
0·002445	218·7
0·001326	228·2
0·000636	238·4
0·0003054	248·6

Tabelle 23.

$AgHSO_4$.

C	μ
0·04196	290·8
0·02014	327·0
0·00966	368·2
0·00464	407·2
0·002416	431·4
0·001160	457·0
0·000557	481·0
0·0002673	485·8

Tabelle 24.

$TlHSO_4$.

C	μ	C	μ
0·1555	247·4	0·003950	425·7
0·0745	273·4	0·002234	443·4
0·03575	306·4	0·001072	476·4
0·01715	345·4	0·000515	493·6
0·00823	386·8	0·000745	504·5

Die Wasserleitfähigkeit ($\varkappa = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$) ist bei Ag_2SO_4 voll abgezogen, bei den beiden sauren Salzen bis $C = 0{\cdot}00464$ bzw. 0·003950 vernachlässigt, sodann mit 0·4, 0·6, 0·8, $1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ in Rechnung gebracht. Die Lösungen der sauren Salze wurden durch Mischen von Neutralsalz und Säure hergestellt.

Etwas abweichend verhält sich Kaliumsulfat, das nur schlechte Konstanz ergibt. Hier scheint die Dissoziation schon so gross zu sein, dass die Trennung der beiden Gebiete für k_2 und k_1 unscharf wird und grosse Fehlerübersetzung Platz greift. Näherungsweise ist ungefähr $k_2 = 0{\cdot}02$, $K_2 = 1{\cdot}5$.

Im ganzen darf man aber nach den hier gegebenen Beispielen wohl vermuten, dass die gefundene Regel für die Berechnung des Zwischenions der Wahrheit nahe kommt. Sie hat, abgesehen von dem Thalliumsalze, bei dem direkte Bestimmung möglich war, zum ersten Male erlaubt, aus Leitfähigkeiten wahrscheinliche Werte für beide Dissoziationskonstanten von starken ternären Salzen zu berechnen.

Die in diesem Abschnitte für Schwefelsäure und Sulfate gewonnenen Konstanten haben also folgende Werte:

$$\frac{H^{\cdot} \cdot HSO_4'}{H_2SO_4} = 0.21, \qquad \frac{H^{\cdot} \cdot SO_4''}{HSO_4'} = 1.7 \cdot 10^{-2},$$

$$\frac{Tl^{\cdot} \cdot TlSO_4'}{Tl_2SO_4} = 0.23, \qquad \frac{Tl^{\cdot} \cdot SO_4''}{TlSO_4'} = 1.4 \cdot 10^{-2},$$

$$\frac{Na^{\cdot} \cdot NaSO_4'}{Na_2SO_4} = 0.47, \qquad \frac{Na^{\cdot} \cdot SO_4''}{NaSO_4'} = 9.0 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{Li^{\cdot} \cdot LiSO_4'}{Li_2SO_4} = 0.24, \qquad \frac{Li^{\cdot} \cdot SO_4''}{LiSO_4'} = 4.6 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{Ag^{\cdot} \cdot AgSO_4'}{Ag_2SO_4} = 0.17, \qquad \frac{Ag^{\cdot} \cdot SO_4''}{AgSO_4'} = 8.7 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{K^{\cdot} \cdot KSO_4'}{K_2SO_4} = 1.5, \qquad \frac{K^{\cdot} \cdot SO_4''}{KSO_4'} = 2 \cdot 10^{-2}.$$

Beweglichkeit bei 18°: $TlSO_4'$ 116, $NaSO_4'$ 120, $LiSO_4'$ 124, $AgSO_4'$ 119, HSO_4' 33, $KSO_4' = 115$.

IV. Oxalsäure.

Bei der Oxalsäure liegt der Fall weniger einfach als bei der Schwefelsäure, weil hier die Annahme $v - w = 0$ (s. S. 387) für die sauren Salze sicher unzulässig ist. Es bleiben demnach folgende Möglichkeiten.

1. Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration h der freien Säure in Gebieten, wo die zweite Stufe noch vernachlässigt werden darf; hierfür ist die Kenntnis dieser Grenze nötig, mithin eine Schätzung von K_2. Hat man so K_1 gefunden, so geben die höheren Verdünnungen den Wert K_2.

2. Analoge Berechnung aus der Leitfähigkeit, wofür die Kenntnis der Beweglichkeit l_{s_h} von HC_2O_4' gebraucht wird.

3. Berechnung aus sauren Salzen mittels Leitfähigkeit oder direkt bestimmter Konzentration von H. Dies erfordert die Annahme der Abwesenheit von primären alkalihaltigen Anionen (KC_2O_4', TlC_2O_4'), sowie die Kenntnis der Konzentrationen des Alkalikations.

Saures Salz. Betrachten wir zunächst den dritten Fall. Ich habe die Leitfähigkeit von KHC_2O_4 bei 18° in der beschriebenen Weise gemessen und folgende Zahlen (Tabelle 25) gefunden.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, darf man unterhalb $C = 0.02$ die Dissoziation des Kaliumions als fast vollkommen ansehen — demnach auch das Ion KC_2O_4' vernachlässigen. Schätzen wir ferner die

Tabelle 25.

C	μ	C	μ
0·1612	81·8	0·002321	156·5
0·1031	88·7	0·001113	183·1
0·04949	96·5	0·000774	193·9
0·02375	107·3	0·000495	217·8
0·01140	121·6	0·0002375	263·0
0·004836	135·5	0·0001520	294·0

Beweglichkeit von HC_2O_4' nach der S. 400 gefundenen Regel, so ergibt sie sich etwa zu 30. Nach den Formeln erhalten wir also, wenn für C_2O_4'' $l_s = 122$ angenommen wird,

$$\gamma_2 = \frac{\mu - 64{\cdot}2 - 30}{313 - 30 + 122} = \frac{\mu - 94{\cdot}2}{405},$$

$$K_2 = \frac{\gamma_2^2}{1 - \gamma_2} \cdot C.$$

Dies ergibt folgende

Tabelle 26.

C	μ	γ_2	K_2	γ_1	γ_2	K_2
0·02375	107·3	0·032	[2·6] · 10⁻⁵	0·902	0·061	[8·5] · 10⁻⁵
0·01140	121·6	0·068	5·6 · 10⁻⁵	0·947	0·082	7·9 · 10⁻⁵
0·00484	135·5	0·102	5·6 · 10⁻⁵	0·977	0·110	6·4 · 10⁻⁵
0·00232	156·5	0·154	6·5 · 10⁻⁵	0·988	0·154	6·5 · 10⁻⁵
0·001113	183·1	0·220	6·9 · 10⁻⁵	0·994	0·223	7·1 10⁻⁵
0·000774	193·9	0·246	6·2 · 10⁻⁵	0·996	0·248	6·3 10⁻⁵
0·000495	217·8	0·305	6·6 · 10⁻⁵	0·997	0·307	6·7 · 10⁻⁵
0·0002375	263·0	0·417	7·1 · 10⁻⁵	0·998	0·418	7·1 · 10⁻⁵
0·0001520	294	0·493	7·3 · 10⁻⁵	0·999	0·495	7·3 · 10⁻⁵
			6·5 · 10⁻⁵			6·9 · 10⁻⁵

Der Mittelwert ohne die erste Zahl ist $K_2 = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$.

Eine weitergehende Annäherung erlaubt die Annahme, dass die Kaliumspaltung nicht vollständig, sondern gleich der des Thallosalzes sei. Die für dieses gefundenen Zahlen folgen später; durch Interpolation ergeben sie die oben rechts vom Strich verzeichneten Werte, die nach

$$\gamma_2 = \frac{\frac{\mu}{\gamma_1} - 93{\cdot}2}{405} \qquad K_2 = \frac{\gamma_2^2}{1 - \gamma_2} \cdot C \cdot \gamma_1$$

berechnet sind und, wie man sieht, zu $K_2 = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ führen.

Um diesen Wert $K_2 = \frac{h \cdot s}{s_h}$ noch anderweit zu bestimmen, habe ich, analog wie bei der Schwefelsäure, das saure Thallooxalat benutzt. Die elektromotorischen Kräfte der Kette[1])

$$\overset{+}{Tl} \left| \underset{C=0{\cdot}02}{TlNO_3} \right| N \left| \underset{C}{HTl(COO)_2} \right| \overset{-}{Tl}$$

ergaben folgendes Bild.

Tabelle 27.

C	π_1	π_2	π_3	π	a
0·1047	−0·0193	−0·0293	−0·0287	−0·0299	0·0600
0·0838	−0·0153	−0·0271	−0·0270	−0·0272	0·0537
0·0440	—	−0·0162	−0·0160	−0·0164	0·0351
0·0142	—	+0·0079	+0·0079	+0·0079	0·0132

Hiernach ist die Thalliumspaltung bei $C = 0{\cdot}01$ fast vollkommen und man wird dort also auch TlC_2O_4'' vernachlässigen dürfen. Ich habe nun weiter die Kette

$$\overset{+}{PtH_2} \left| \underset{0{\cdot}01}{H_2SO_4} \right| N \left| \underset{C}{TlHC_2O_4} \right| \overset{-}{H_2Pt}$$

wie beschrieben bei 18° gemessen und folgende Spannungen gefunden, wobei als Zwischenlösungen die Nitratgemische (s. S. 390) dienten.

Tabelle 28.

C	π_2	π_3	π	h	$\frac{h}{C}$
0·1056	0·0380	0·0378	0·0382	0·00322	0·0305
0·0963	0·0420	0·0418	0·0422	0·00276	0·0286
0·0530	0·0532	0·0530	0·0534	0·00177	0·0335
0·0300	0·0605	0·0602	0·0608	0·00131	0·0442
0·0193	0·0690	0·0688	0·0692	0·00093	0·0485
0·0106	0·0750	0·0744	0·0756	0·00072	0·0685
0·00963	0·0765	0·0762	0·0768	0·00069	0·0721
0·00600	0·0808	0·0804	0·0812	0·00058	0·0975
0·00300	0·0889	0·0887	0·0891	0·00042	0·141

Diese Zahlen können um etwa 0·001 Volt falsch sein. Interpolieren wir sie und die oben für *Tl* gefundenen Werte auf gleiche

[1]) *Tl* bedeutet wieder Amalgam von etwa 5%. Als Zwischenlösungen für π_2 und π_3 dienten die Nitratgemische, siehe S. 390. — Die *Tl*-Konzentration im Thallonitrat wurde wie oben 0·0181 angenommen.

Konzentrationen, so können wir unter der Annahme, dass TlC_2O_4'' vernachlässigt werden darf, die Konstante K_2 berechnen.

Denn es ist dann

$$\gamma_1 = \frac{a}{C}; \ \gamma_2 = \frac{h}{C\gamma_1} = \frac{h}{a}; \ K_2 = C\gamma_1 \cdot \frac{\gamma_2^2}{1-\gamma_2}.$$

Tabelle 29.

C	a	h	γ_1	γ_2	K_2
0·1	0·0590	0·00288	0·590	0·049	$1·5 \cdot 10^{-5}$
0·08	0·0524	0·00241	0·656	0·046	$7·8 \cdot 10^{-5}$
0·06	0·0440	0·00195	0·723	0·044	$8·9 \cdot 10^{-5}$
0·05	0·0389	0·00170	0·778	0·043	$7·5 \cdot 10^{-5}$
0·04	0·0327	0·00148	0·818	0·045	$8·3 \cdot 10^{-5}$
0·02	0·0181	0·00100	0·906	0·055	$5·8 \cdot 10^{-5}$
0·01	0·00953	0·00069	0·953	0·072	$5·4 \cdot 10^{-5}$
0·008	0·00770	0·00064	0·963	0·083	$5·8 \cdot 10^{-5}$
0·005	0·00488	0·00053	0·976	0·108	$6·4 \cdot 10^{-5}$
0·003	0·00295	0·00042	0·985	0·14	$6·1 \cdot 10^{-5}$

Wie schon der Gang von γ_2 zeigt, muss in den höheren Konzentrationen eine Voraussetzung nicht zutreffen. Die Zahlen von $C = 0·02$ abwärts ergeben als Mittel $K_2 = 5·9 \cdot 10^{-5}$; eine hinreichend nahe Bestätigung des oben gewonnenen Wertes.

Das neutrale Salz. Die Konstanten des neutralen Salzes kann man am Thallooxalat bestimmen, wenn man $Tl^{\cdot}$ elektrometrisch ermittelt und zunächst in hoher Verdünnung $\gamma_1 = 1$ setzt, sodann, wie S. 400 beschrieben, mit höheren Konzentrationen verfährt. Die Kette

$$\overset{+}{Tl} \ \Big| \ \underset{0·02}{TlNO_3} \ \Big| \ N \ \Big| \ \underset{C}{Tl_2C_2O_4} \ \Big| \ \overset{-}{Tl}$$

wie beim Sulfat beschrieben bei 18° gemessen ergab folgende Spannungen.

Tabelle 30.

C	π_1	π_2	π_3	π	a
0·0259	+ 0·0006	− 0·0101	− 0·0099	− 0·0103	0·0274
0·0162	+ 0·0085	− 0·0006	− 0·0006	− 0·0006	0·0187
0·00974	+ 0·0196	+ 0·0113	+ 0·0115	+ 0·0111	0·0116
0·00487	+ 0·0328	+ 0·0243	+ 0·0245	+ 0·0241	0·0069

Die Interpolation ergibt folgende Werte.

Tabelle 31.

C	a	γ_2	k_2	γ_2	γ_1	k_1
0·025	0·0269	0·036	[0·09] · 10^{-2}	0·29	0·83	[9·3] · 10^{-2}
0·020	0·0217	0·085	[0·20] · 10^{-2}	0·34	0·81	[6·1] · 10^{-2}
0·015	0·0169	0·12	[0·23] · 10^{-2}	0·40	0·80	[4·2] · 10^{-2}
0·010	0·0118	0·18	[0·26] · 10^{-2}	0·49	0·79	2·2 · 10^{-2}
0·008	0·0099	0·24	[0·31] · 10^{-2}	0·53	0·81	2·0 · 10^{-2}
0·005	0·0070	0·40	[0·46] · 10^{-2}	0·61	0·87	2·0 · 10^{-2}
0·003	0·0048	0·60	[0·71] · 10^{-2}	0·70	0·94	2·5 · 10^{-2}
0·002	0·0034	0·70	[0·79] · 10^{-2}	0·77	0·97	2·5 · 10^{-2}
0·001	0·00185	0·85	1·05 · 10^{-2}	—	—	—
0·0008	0·00150	0·87	1·00 · 10^{-2}	—	—	—
0·0005	0·00096	0·92	1·10 · 10^{-2}	—	—	—
0·0002	0·000395	0·97	1·28 · 10^{-2}	—	—	—
0·0001	0·000198	0·98	0·97 · 10^{-2}	—	—	—
			1·1 · 10^{-2}			2·3 · 10^{-2}

Die linke Seite der Tabelle ist berechnet nach

$$\gamma_1 = 1; \quad \gamma_2 = \frac{a \cdot \gamma_2}{1 - \gamma_2},$$

die rechte nach

$$\gamma_2 = \frac{k_2}{a + k_2}; \quad \gamma_1 = \frac{a}{C(1 + \gamma_2)}; \quad k_1 = \frac{a \cdot \gamma_1 (1 - \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

wo dann $k_2 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$.

Die Grösse von k_2 im Verhältnis zu K_2, nämlich

$$\frac{k_2}{K_2} = \frac{1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}}{5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}} = 190$$

rechtfertigt die früber gemachte Vernachlässigung von TlC_2O_4' in hohen Verdünnungen des sauren Salzes. Denn wenn wir setzen

$$\frac{[Tl^{\cdot}] \cdot [HC_2O_4']}{[TlHC_2O_4]} = \varkappa; \quad \frac{[H^{\cdot}] \cdot [TlC_2O_4']}{[TlHC_2O_4]} = \lambda, \tag{18}$$

so gilt

$$\frac{\varkappa}{\lambda} = \frac{k_2}{K_2}$$

wonach die Dissoziation des sauren Salzes in $Tl^{\cdot}$ und HC_2O_4' fast 200 mal so stark ist wie die in $H^{\cdot}$ und TlC_2O_4'.

Nach Feststellung dieser beiden Konstanten des neutralen Salzes — die höheren Konzentrationen oberhalb $C = 0{\cdot}01$ sollen später besprochen werden — können wir mittels der Leitfähigkeit die Dissoziation des neutralen Kaliumsalzes berechnen, wie dies oben (S. 400ff.) mit anderen Salzen geschehen ist.

Die Zahlen Kohlrauschs ergeben dann, wenn wir die Beweglichkeit von K mit 64·2, die von C_2O_4'' mit 122 ansetzen und nach der Regel von S. 400 für KC_2O_4' den Wert

$$l_{s_a} = 122 - 0{\cdot}3 \cdot 64{\cdot}2 = 103$$

berechnen, folgende Tabelle

Tabelle 32.

C	μ	γ_2	k_2
0·01	216·3	0·594	[2·3] · 10^{-2}
0·005	225·7	0·707	[2·1] · 10^{-2}
0·0025	233·3	0·798	1·8 · 10^{-2}
0·001	240·7	0·888	1·5 · 10^{-2}
0·0005	244·9	0·938	1·5 · 10^{-2}
0·00025	247·6	0·971	1·7 · 10^{-2}
0·0001	249·0	0·987	1·5 · 10^{-2}
			1·6 · 10^{-2}

Wie früher ist hier $\gamma_1 = 1$ gesetzt. Der Wert $k_2 = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ entspricht dem bei dem Thallosalze gefundenen; die erste Stufe wurde aus später zu erörternden Gründen nicht berechnet.

Die freie Säure. Die Gefrierpunktserniedrigung der Oxalsäure ergibt bekanntlich[1]) Werte für die Wasserstoffionenkonzentration, die mit den aus der Leitfähigkeit unter Annahme direkter ternärer Dissoziation berechneten nicht übereinstimmen. Obwohl nun zweifellos die Oxalsäure zunächst binär gespalten wird, so bleibt doch auch dann eine merkliche Differenz bestehen, wenn wir die Leitfähigkeit für das Schema $(COOH)_2 = H^{\cdot} + COOCOOH'$ — mit der Beweglichkeit[2]) 20 für das Anion bei 18° — berechnen, und zwar gibt die Gefriermethode etwas kleinere Zahlen. Wir wollen deshalb die Ergebnisse beider Methoden mit den direkt aus Wasserstoffgasketten abgeleiteten $H^{\cdot}$-Konzentrationen vergleichen.

Diese Werte wurden mittels Ketten des Typs

$$\overset{-}{PtH_2} \;\Big|\; \underset{c}{(COOH)_2} \;\Big|\; N \;\Big|\; \underset{0{\cdot}01}{H_2SO_4} \;\Big|\; \overset{+}{H_2Pt}$$

bei 18° bestimmt, in gleicher Weise wie dies bei Thallohydrosulfat angegeben ist, nur mit dem Unterschied, dass als Zwischenlösungen gesättigtes (π_2) und halbgesättigtes (π_3) Chlorkalium zur Verwendung

[1]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 602 (1901).

[2]) Vgl. über diese Wahl spätere Ausführungen.

kamen. Der aus π_2 und π_3 in bekannter Weise extrapolierte Wert π diente zur Berechnung der $H^{\cdot}$-Konzentration h nach der Nernstschen Formel. Folgende Übersicht zeigt die direkt gefundenen Werte.

Tabelle 33.

C	π_2	π_3	π	h
0·1985	— 0·0445	— 0·0419	— 0·0471	0·0966
0·1660	0·0413	0·0385	0·0441	0·0862
0·1077	0·0335	0·0309 (?)	0·0361	0·0620
0·0675	0·0238	0·0221	0·0255	0·0410
0·0294	0·0082	0·0074	0·0094	0·0215
0·02015	0·0008	0·0002	0·0014	0·0156
0·01285	+ 0·0089	+ 0·0095	+ 0·0083	0·0106
0·00561	0·0259	0·0260	0·0258	0·00530
0·00359	0·0357	0·0361	0·0353	0·00363
0·00158	0·0527	0·0527	0·0527	0·00181
0·000885	0·0648	0·0648	0·0648	0·00112
0·000495	0·0771	0·0771	0·0771	0·000685

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde neu gemessen, in der S. 389 beschriebenen Weise nach Richards. Die Werte stimmen mit denen von Roth und Knothe[1]) nahe überein, in höheren Konzentrationen sind sie etwas grösser, und auch grösser als die von Loomis[2]) und Wildermann[3]). Ich halte die von Roth und Knothe für die besten, jedoch scheinen mir die meinen vor denen der beiden anderen Autoren den Vorzug zu verdienen. Gefunden wurde folgendes — betreffs der Zeichen vgl. S. 392.

Tabelle 34.

C	d	m	Δ
0·2155	1·0097	0·2176	0·574
0·1599	1·0069	0·1612	0·434
0·1251	1·0059	0·1257	0·348
0·0962	1·0040	0·0966	0·274
0·0605	1·0008	0·0608	0·182
0·0440	0·9993	0·0442	0·136
0·0312	—	0·0313	0·100
0·0163	0·9987	0·0163	0·057

Durch Interpolation gewinnt man nun folgenden Vergleich, wobei

1) Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen.

2) Wied. Ann. **51**, 510 (1894).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 348 (1894); **19**, 241 (1896).

$G - m = \frac{\Delta}{1.855} - m$ die $H^{\cdot}$-Konzentration nach Gefrierpunkten angeben soll.

Tabelle 35.

m	$G - m$	h
0·2	0·086	0·0980
0·15	0·069	0·0797
0·12	0·060	0·0665
0·1	0·052	0·0570
0·08	0·045	0·0472
0·06	0·037	0·0368
0·05	0·033	0·0325
0·04	0·027	0·0272
0·02	0·016	0·0154
0·01	0·0085	0·0086

Hieraus folgt, dass wir oberhalb $C = 0{\cdot}08$ eine Nebenerscheinung bei dem Gefrierpunktsergebnis haben, und zwar kann es sich wohl nur um das Auftreten eines Oxalsäurekomplexes handeln.

Beschränken wir uns zunächst auf die verdünnten Lösungen unterhalb $C = 0{\cdot}08$, so lassen sich die Dissoziationen der beiden Stufen wie folgt berechnen.

Von $C = 0{\cdot}1$ bis etwa $C = 0{\cdot}02$ ist γ_2. sehr klein und darf für Näherungsrechnung vernachlässigt werden. Die Leitfähigkeit bei 18° nach Kohlrausch gestattet dann, wenn die Beweglichkeit von HC_2O_4' bekannt ist, K_1 zu berechnen.

Diesen Wert näherungsweise zu berechnen gestattet unsere Regel von S. 400; sie führt zu dem Werte $l_{s_h} = 28$. Wahrscheinlich etwas genauer erhält man ihn mit Hilfe der Werte von a und h der Tabelle 27 für Thallohydrooxalat. Nach Formel (14a) kann man mit diesen Daten aus der Leitfähigkeit des Salzes, wenn man die erwähnte Regel für die wegen der geringen TlC_2O_4'-Konzentration nur wenig in Betracht kommende Beweglichkeit dieses Ions anwendet — wofür der Wert $l_{s_a} = 104$ erhalten wird — die Beweglichkeit von HC_2O_4' ermitteln. Ich habe deshalb die Leitfähigkeit von $TlHC_2O_4$ bei 18° gemessen, mit folgendem Ergebnis.

Tabelle 36.

C	μ	C	μ
0·1020	79·6	0·005153	127·1
0·06530	85·2	0·002474	143·9
0·03507	94·5	0·001959	150·5
0·02235	100·5	0·000313	249
0·01073	112·1	0·000100	347

An den Zahlen ist, analog wie früher angegeben, die Wasserleitfähigkeit in den höchsten Verdünnungen berücksichtigt[1]). Sie sind übrigens in diesen geringen Konzentrationen — etwa unterhalb $C = 0{\cdot}001$ — zunehmend durch Hydrolyse gestört; wir verwenden sie aber nicht soweit.

Die Interpolation und Anwendung der Formel S. 398 führt nun zu folgender Tabelle für l_{s_h}.

Tabelle 37.

C	a	h	s	s_h	s_a	μ	l_{s_h}
0·1	0·0590	0·00288	0·00110	0·0538	0·0058	80·0	[50]
0·08	0·0524	0·00243	0·00113	0·0465	0·0053	83·5	[42]
0·06	0·0440	0·00196	0·00117	0·0388	0·0046	88·0	34
0·05	0·0389	0·00171	0·00116	0·0336	0·0039	90·5	30
0·04	0·0327	0·00149	0·00113	0·0286	0·0033	93·5	27
0·02	0·0181	0·00101	0·00092	0·0157	0·0015	102·5	22
0·01	0·0095	0·00070	0·00070	0·0082	0·0006	113·5	24
0·008	0·0077	0·00064	0·00061	0·0067	0·0004	118·2	26
0·005	0·0049	0·00053	0·00047	0·0042	0·0002	128·2	23

Der Mittelwert ist $l_{s_h} = 27$; da aber die Fehlerwirkungen stark von der Konzentration abhängen, so muss das günstigst gelegene Konzentrationsgebiet bevorzugt werden. Dieses erstreckt sich von 0·06 bis 0·04, und wir setzen deshalb $l_{s_h} = 30$, was nahe gleich dem oben berechneten Werte 28 ist. Man erhält nunmehr aus der Leitfähigkeit der freien Säure nach Kohlrausch für K_1 folgendes:

$$\gamma_1 = \frac{\mu}{313 + 30}; \quad K_1 = C \cdot \frac{\gamma_1^2}{1 - \gamma_1}.$$

Tabelle 38.

C	μ	γ_1	K_1
0·1	201·4	0·585	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$
0·08	212·6	0·618	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$
0·06	224·8	0·654	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
0·05	234·0	0·680	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$
0·04	243·6	0·707	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
0·02	271·6	0·789	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$

Die höheren Verdünnungen gestatten die Vernachlässigung $\gamma_2 = 0$ nicht mehr; man kommt also etwa auf $K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$. Das Ansteigen gegen $C = 0{\cdot}1$ deutet übrigens auf eine Anomalie des Dissoziationsschemas (vgl. unten S. 414).

[1]) Vgl. S. 403.

Anders, mit etwas weniger Voraussetzungen, lässt sich K_1 aus den direkt elektrisch an der freien Säure gemessenen Werten von h berechnen. Die schon mehrfach gebrauchten Formeln S. 400 führen zu folgenden Beziehungen

$$\gamma_2 = \frac{K_2}{K_2 + h}; \quad \gamma_1 = \frac{h}{C(1+\gamma_2)}; \quad K_1 = h \cdot \gamma_1 \frac{1-\gamma_2}{1-\gamma_1},$$

die sich für die Rechnung noch dadurch vereinfachen, dass γ_2 bei den oberen Konzentrationen vernachlässigt werden darf. Nehmen wir (S. 407) $K_2 = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ an, so erhalten wir folgende Tabelle.

Tabelle 39.

C	h	γ_2	γ_1	K_1
0·1	0·0560	0·0010	0·560	[7·1] · 10⁻²
0·08	0·0472	0·0013	0·590	[6·8] · 10⁻²
0·06	0·0368	0·0016	0·613	5·8 · 10⁻²
0·05	0·0325	0·0018	0·650	6·0 · 10⁻²
0·04	0·0272	0·0021	0·680	5·8 · 10⁻²
0·02	0·0156	0·0037	0·780	5·5 · 10⁻²
0·01	0·00865	0·0068	0·86	5·3 · 10⁻²
				5·7 · 10⁻²

Dieser Wert verdient etwas mehr Vertrauen als der frühere, und wir setzen deshalb

$$\frac{[H][HC_2O_4']}{[H_2C_2O_4]} = K_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-2}.$$

Die höheren Konzentrationen. An der freien Säure wurde bereits gefunden (S. 411), dass oberhalb $C = 0{\cdot}08$ Komplexe vorhanden sein müssen. Ich habe nun weiter auch die Salze kryoskopisch untersucht, um zu finden, ob für sie das gleiche festgestellt werden könne. Die Messungen wurden wie S. 389 angegeben gemacht, die Analysen alkalimetrisch ausgeführt. Es ergaben sich folgende Werte.

Tabelle 40.

Thallohydroxalat.

C	d	Δ	m
0·0615[1]	—	0·205	0·0619
0·0464	1·0112	0·158	0·0466
0·0319	1·0063	0·111	0·0320
0·0224	1·0047	0·079	0·0224
0·0154	1·0015	0·055	0·0154

Kaliumhydroxalat.

C	d	Δ	m
0·1461	1·0102	0·479	0·1473
0·1140	1·0083	0·379	0·1146
0·0813	1·0037	0·272	0·0818
0·0505	1·0013	0·180	0·0507
0·0244	0·9992	0·089	0·0245

[1]) Eutekticum.

Durch graphische Interpolation lässt sich nunmehr ein Vergleich mit den oben gefundenen Kationenkonzentrationen gewinnen. Man findet folgendes für $TlHC_2O_4$.

Tabelle 41.

C	$G-m$	$a+h$
0·06	0·046	0·0460
0·05	0·040	0·0406
0·04	0·033	0·0342
0·02	0·018	0·0191
0·01	0·010	0·0102

Es besteht also hier Übereinstimmung, so dass keine Andeutung von Komplexen vorliegt. Leider liegen alle erreichbaren Konzentrationen unterhalb der oben (S. 411) gefundenen Grenze, jenseits deren die freie Säure merklich komplex wird.

Für das leichter lösliche Kaliumsalz lässt sich dieser Vergleich nicht durchführen, weil a nicht direkt bestimmbar ist; man kann aber einen Umweg einschlagen. Bestimmt man nämlich a als Differenz $a = (G-m) - h$ aus den Gefrierpunktsergebnissen, so kann man mit Hilfe der Leitfähigkeit K_2 berechnen und aus dessen Konstanz oder Inkonstanz weitere Schlüsse auf etwaige Komplexbildung ziehen. Um h zu bestimmen, habe ich wie früher die Kette

$$\overset{+}{PtH_2} \;\Big|\; \underset{0·02}{H_2SO_4} \;\Big|\; N \;\Big|\; KHC_2O_4 \;\Big|\; \overset{-}{PtH_2}$$

mit Kaliumchlorid (gesättigt und halbgesättigt) als Zwischenlösung gemessen; die Resultate zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 42.

C	π_1	π_2	π_3	π	h
0·1970	+ 0·0403	+ 0·0372	+ 0·0361	0·0383	0·0032
0·0985	0·0417	0·0423	0·0420	0·0426	0·0027
0·0394	0·0488	0·0521	0·0521	0·0521	0·0018
0·01970	0·0556	0·0589	0·0587	0·0591	0·0014
0·00985	0·0608	0·0673	0·0665	0·0681	0·0011
0·00493	0·0668	0·0758	0·0748	0·0768	0·0007
0·00197	0·0759	0·0893	0·0883	0·0903	0·0004

Die Zahlen sind, wie nachträglich bemerkt wurde, nicht genau genug[1]), um die direkte Berechnung — wie S. 407 beim Thallosalz —

[1]) Der experimentelle Fehler ist wahrscheinlich durch Vergiftung der Elektroden verursacht. Diese hatten kurz vorher zur Aziditätsbestimmung eines stark geschwefelten

zu erlauben, jedoch hinreichend, um die nur als Korrekturgrösse neben a auftretende Grösse h zu bestimmen.

Nun erhält man durch Interpolation aus den Tabellen 40 und 42 und den S. 405 angeführten Werten von μ auf Grund der Formeln und der S. 409 angenommenen Beweglichkeiten folgendes Ergebnis.

Tabelle 43.

C	$G-m$	h	a	μ	γ_1	γ_2	K_2
0.06	0.055	0.002	0.053	94.7	0.86	0.040	$8\cdot10^{-5}$
0.05	0.046	0.002	0.044	96.3	0.88	0.037	$5\cdot10^{-5}$
0.04	0.037	0.002	0.035	98.7	0.88	0.044	$7\cdot10^{-5}$
0.02	0.019	0.001	0.018	110.0	0.90	0.069	$9\cdot10^{-5}$
0.01	0.0094	0.001	0.0097	124.5	0.98	0.079	$7\cdot10^{-5}$

Wie man sieht, ergeben sich die Werte von K_2 so nahe den früher berechneten, wie in Anbetracht der grossen Fehlereinflüsse[1]) erwartet werden darf.

Die Konzentrationen oberhalb $C = 0.06$ dürfen nicht in dieser Weise berechnet werden, weil die Vernachlässigung vor KC_2O_4'' nicht mehr zulässig ist. Hierzu gehen wir den Weg umgekehrt, ermitteln aus den Formeln

$$a + h = 2s + s_a + s_n;$$

$$\frac{as}{s_a} = k_2 = 1.12\cdot10^{-2};\quad \frac{hs}{s_n} = K_2 = 5.9\cdot10^{-5}$$

die Ionenkonzentrationen und mit den bereits berechneten Beweglichkeiten die Molarleitfähigkeit nach

$$\mu = \frac{1}{C}\cdot(al_a + hl_h + sl_s + s_h l_{s_n} + s_a l_{s_a}),$$

deren Vergleich mit der gefundenen das weitere ergibt.

Da $l_a = 64.2$, $l_h = 313$, $l_s = 122$, $l_{s_a} = 103$, $l_{s_h} = 30$, so ergibt sich folgende Tabelle.

Weines gedient, und dabei hatte sich viel H_2S gebildet. Trotz Neuplatinierung der total vergifteten Elektroden ist vielleicht noch eine Störung zurückgeblieben. Die Messungen sollen demnächst wiederholt werden. — Die hier erwähnte Störung, die sich schon nach wenigen Sekunden durch starken H_2S-Geruch bemerklich macht, müsste eigentlich auch die Messungen von Jellinek (Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 257 [1911]) an Sulfit beeinflusst haben. Trotzdem dort nichts darüber gesagt wird, erscheinen mir seine Zahlen deshalb doch revisionsbedürftig.

[1]) Z. B. würde ein Depressionsfehler von 0.001° bei $C = 0.01$ bereits eine Veränderung auf $K_2 = 6\cdot10^{-5}$ bewirken.

Tabelle 44.

C	$G-m$	a	h	s	s_h	s_a	$\mu_{ber.}$	$\mu_{gef.}$
0·15	0·112	0·109	0·0030	0·00181	0·092	0·0176	85·2	83·2
0·12	0·094	0·091	0·0028	0·00161	0·077	0·0131	88·4	86·7
0·10	0·081	0·078	0·0026	0·00152	0·067	0·0106	90·9	89·5

Die Differenzen $\mu_{ber.} - \mu_{gef.}$ fallen in die Grenze der Fehler, die bezüglich a, h und besonders l_{s_h} möglich sind; sie würden schon wegfallen, wenn $l_{s_h} = 27$ statt 30 gesetzt würde.

Demnach besteht bei KHC_2O_4 bis $C = 0{\cdot}15$ keine merkliche Anomalie.

Wir kommen also zu folgender Übersicht für Oxalsäure:

$$\frac{H^{\cdot} \cdot HC_2O_4'}{H_2C_2O_4} = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-2} \qquad \frac{H^{\cdot} \cdot C_2O_4''}{HC_2O_4'} = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{Tl^{\cdot} \cdot TlC_2O_4'}{Tl_2C_2O_4} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-2} \qquad \frac{Tl^{\cdot} \cdot C_2O_4'}{TlC_2O_4'} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$$

$$- \qquad \frac{K^{\cdot} \cdot C_2O_4''}{KC_2O_4'} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$$

Die Beweglichkeit von HC_2O_4' bei 18° ist gleich 30, die von KC_2O_4' gleich 103.

V. Weinsäure.

Die Gefrierpunktserniedrigung der Weinsäure bis $C = 0{\cdot}2$ aufwärts ist von Loomis[1]) und Abegg[2]) gemessen worden. Ich habe die Bestimmung in der oben beschriebenen Weise nochmals ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Tabelle 45.

C	d	m	Δ
0·3313	1·0218	0·3412	0·671
0·2346	1·0170	0·2390	0·471
0·1903	1·0133	0·1933	0·385
0·1433	1·0102	0·1448	0·290
0·1007	1·0065	0·1014	0·209
0·0658	1·0038	0·0662	0·143
0·0333	1·0016	0·0334	0·070
0·0273	1·0006	0·0274	0·055

[1]) Wied. Ann. **60**, 540 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 224 (1896).

Die Zahlen stimmen gut zu denen der anderen Autoren. Die elektromotorische Kraft der Kette

$$\overset{+}{PtH_2} \mid \underset{C = 0.01}{H_2SO_4} \mid N \mid C_4H_6O_6 \mid \overset{-}{H_2Pt}$$

analog wie früher bei 18° mit KCl-Zwischenlösungen gemessen ergab folgendes:

Tabelle 46.

C	π_2	π_3	π	h
0.2003	− 0.0005	− 0.0006	− 0.0004	0.0151
0.1380	+ 0.0041	+ 0.0038	+ 0.0044	0.0124
0.0801	+ 0.0111	+ 0.0110	+ 0.0112	0.0094
0.04004	+ 0.0202	+ 0.0194	+ 0.0210	0.0064
0.02003	+ 0.0310	+ 0.0307	+ 0.0313	0.0042
0.01001	+ 0.0423	+ 0.0414	+ 0.0432	0.0026
0.00500	+ 0.0505	+ 0.0502	+ 0.0508	0.0019
0.00250	+ 0.0599	+ 0.0586	+ 0.0612	0.00128
0.00125	+ 0.0818	+ 0.0815	+ 0.0821	0.00056

Die Interpolation beider Tabellen liefert nun folgenden Vergleich für h und $\frac{\Lambda}{1.85} - m = G - m$.

Tabelle 47.

C	$G - m$	h
0.2	0.014	0.0151
0.15	0.012	0.0128
0.1	0.010	0.0105
0.08	0.009	0.0094
0.06	0.007	0.0079
0.05	0.006	0.0072
0.04	0.006	0.0064
0.02	0.004	0.0042
0.01	0.002	0.0027

Demnach darf angenommen werden, dass unterhalb $C = 0.1$ wahrscheinlich keine Komplexe vorhanden sind, oberhalb dieser Grenze scheinen komplexe Anionen merklich zu werden.

Die zweite Dissoziationsstufe kann wie in anderen Fällen mittels der sauren Salze berechnet werden, wenn für diese die Metallionendissoziation als vollständig angenommen wird. Um diese Annahme experimentell zu prüfen, habe ich wie in den früher besprochenen Fällen das saure Thallosalz analog wie das saure Oxalat elektrometrisch untersucht.

Für die Kette[1])

$\overset{+}{Tl} \;\Big|\; \underset{C=0.02}{TlNO_3} \;\Big|\; N \;\Big|\; \underset{C}{TlHC_4H_4O_6} \;\Big|\; \overset{-}{Tl}$

wurden folgende Zahlen gefunden.

Tabelle 48.

C	π_1	π_2	π_3	π	a
0·0321	+ 0·0040	− 0·0068	− 0·0065	− 0·0071	0·0241
0·0206	0·0108	+ 0·0028	+ 0·0028	+ 0·0028	0·0162
0·01316	0·0176	0·0120	0·0122	0·0120	0·0111
0·00842	0·0265	0·0218	0·0220	0·0216	0·0077

Hiernach darf man wie folgt interpolieren.

Tabelle 49.

C	a	$\frac{a}{C}$
0·03	0·0227	0·755
0·02	0·0160	0·800
0·01	0·00880	0·880
0·008	0·00722	0·903
0·005	0·00470	0·940
0·003	0·00289	0·965
0·002	0·00195	0·977
0·001	0·000987	0·987

Es wurden nun weiterhin — wie früher — die Ketten[2])

$\overset{+}{PtH_2} \;\Big|\; \underset{C=0.01}{H_2SO_4} \;\Big|\; N \;\Big|\; \underset{C}{HKC_4H_4O_6} \;\Big|\; \overset{-}{H_2Pt}$

und

$\overset{+}{PtH_2} \;\Big|\; \underset{C=0.01}{H_2SO_4} \;\Big|\; N \;\Big|\; \underset{C}{HTlC_4H_4O_6} \;\Big|\; \overset{-}{H_2Pt}$

bei 20° untersucht. Die Ergebnisse s. Tabelle 50 u. 51.

Die Versuchsfehler sind bei den Lösungen unterhalb $C = 0.005$ recht merklich, trotzdem zeigt sich beim Aufstellen der Kurven, dass bei beiden Salzen praktisch die gleiche $H^{\cdot}$-Dissoziation eintritt. Da nun das Thallosalz auch die Metallionen in hoher Verdün-

[1]) Im Zwischengefässe bei π_2 und π_3 Nitratgemische.

[2]) Bei Tl Nitratgemisch, bei K KCl im Zwischengefäss.

Tabelle 50.

Kaliumhydrotartrat.

C	π_1	π_2	π_3	π	h
1. Serie 0·02519	—	+ 0·0935	0·0927	0·0943	0·000339
0·01260	+ 0·0711	0·1005	0·0999	0·1012	0·000257
0·00504	0·0980	0·1026	0·1030	0·103	0·000240
0·00252	0·1010	0·1098	0·1095	0·110	0·000180
2. Serie 0·01984	+ 0·0950	+ 0·0970	0·0968	0·0972	0·000302
0·00992	0·0944	0·0982	0·0972	0·0992	0·000279
0·00397	0·0950	0·1044	0·1032	0·1056	0·000215
3. Serie 0·00200	—	0·1155	0·1152	0·1158	0·000149
0·00100	—	0·1222	0·1220	0·1224	0·000115
0·000500	—	0·1303	0·1303	0·1303	0·000083

Tabelle 51.

Thallohydrotartrat.

C	π_1	π_2	π_3	π	h
1. Serie 0·0323	+ 0·0799	+ 0·0910	+ 0·0903	0·0917	0·000379
0·0161	0·0818	0·0974	0·0968	0·0980	0·000294
0·00538	0·0785	0·1024	0·1013	0·1035	0·000236
0·00161	0·050	0·112	0·112	0·112	0·000171
2. Serie 0·0208	+ 0·0710	+ 0·0968	+ 0·0962	0·0974	0·000302
0·0104	0·0703	0·0998	0·0988	0·1008	0·000267
0·00520	0·0735	0·0995 (?)	0·0978 (?)	0·101	0·000257
0·00260	0·0795	0·108	0·1091	0·112	0·000163

nung sehr weitgehend abspaltet, so dürfen wir wohl nur sehr kleine Fehler befürchten, wenn wir den Kaliumdissoziationsgrad dem des Thalliums gleichsetzen, und können dann für die Ableitung der $H^{\cdot}$-Konzentration ans der Leitfähigkeit bei dem Kaliumsalze auf die jedenfalls weniger richtige Annahme totaler Abspaltung des Kaliumions verzichten, die Berechnung aus den Gaskettenwerten ist wegen der erwähnten Versuchsfehler etwas unsicher[1]), führt jedoch auf denselben Grenzwert $K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$. —

Die molare Leitfähigkeit des Weinsteins bei 18° hat Paul[2]) bestimmt. Er fand die in Tabelle 52 aufgeführten Zahlen.

---

[1]) Die von Paul (unveröffentlicht) gefundenen Zahlen, welche durch Inversionsmessungen gewonnen sind, liegen stets etwas tiefer als meine elektrometrisch bestimmten $H^{\cdot}$-Konzentrationen.

[2]) Privatmitteilung.

Um nun damit die Säuredissoziation aus der Leitfähigkeit berechnen zu können, brauchen wir die Beweglichkeiten. Für $K^{\cdot}$ ist 64·2, für $H^{\cdot}$ 313 zu setzen, für $C_4H_4O_6''$ extrapolieren wir aus den ebenfalls von Paul gemessenen Werten der Neutralsalze auf 106, und so fehlt nur die Beweglichkeit des primären Ions. Paul nimmt diese zu l_{s_h} an; wir wollen sowohl damit wie mit dem aus der Regel (14a) (S. 400) berechneten Werte 106 — 0·3 · 313 = 15 rechnen.

Es ergibt sich dann, wenn wir den Dissoziationsgrad des Kaliums γ_1 wie oben angegeben annehmen, folgende Rechnungsweise:

$$\gamma_2 = \frac{\frac{\mu}{\gamma_1} - 64{\cdot}2 - l_{s_h}}{106 + 313 - l_{s_h}}, \qquad K_2 = C \cdot \gamma_1 \frac{\gamma_2^2}{1 - \gamma_2},$$

worin γ_2 und K_2 sich auf die Säuredissoziation beziehen. Hiernach finden wir folgendes:

Tabelle 52.

C	μ	γ_1	$l_{s_h} = 29$		$l_{s_h} = 15$	
			γ_2	K_1	γ_2	K_1
0·0222	85·9	0·79	0·040	—	—	—
0·0111	92·5	0·85	0·040	—	—	—
0·00555	99·8	0·94	0·033	$0{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·070	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$
0·00278	112	0·97	0·057	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	0·092	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$
0·001389	128	0·985	0·094	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	0·129	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
0·000695	154	0·997	0·156	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·189	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
0·000347	180	0·999	0·222	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	0·253	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$

Unzweifelhaft ergibt $l_{s_h} = 15$ bessere Konstanz als $l_{s_h} = 29$. γ_1 kann nur zu klein, nicht zu gross angenommen sein, ein grösserer Wert würde dann einen noch stärkeren Gang von K_2 bewirken. Die beiden letzten Werte von γ_1 sind so nahe gleich 1, dass ein Fehler nicht mehr in Betracht kommen kann; dort also muss K_2 volle Konstanz zeigen. Dies ist bei $l_{s_h} = 29$ nicht der Fall, wohl aber bei der anderen Annahme, welche also dadurch wahrscheinlich gemacht wird. Der richtige Wert von l_{s_h} liegt also wohl unter 20.

Das gleiche Bild zeigt, ebenfalls von Paul gemessen, das Natriumsalz. Analoge Berechnung, wobei die Beweglichkeit des Natriums mit 43 angenommen wird, gibt Tabelle 53.

Auch hier ergibt sich K_2 unterhalb $C = 0{\cdot}01$ zu $2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ bei $l_{s_h} = 15$, und wir wollen diesen Wert $K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$, der übrigens mit dem von

Tabelle 53.

C	μ	γ_1	$l_{s_h} = 29$		$l_{s_h} = 15$	
			γ_2	K_2	γ_2	K_2
0·1	60·4	—	—	—	—	—
0·05	64·3	—	—	—	—	—
0·025	68·8	0·77	0·044	—	—	—
0·0125	72·9	0·86	0·034	—	—	—
0·00625	79·1	0·92	0·035	$0·7 \cdot 10^{-5}$	0·069	$3·2 \cdot 10^{-5}$
0·003125	89·2	0·96	0·053	$0·9 \cdot 10^{-5}$	0·087	$2·6 \cdot 10^{-5}$
0·001562	105·0	0·98	0·090	$1·9 \cdot 10^{-5}$	0·122	$2·7 \cdot 10^{-5}$
0·000781	128	0·992	0·196	$1·9 \cdot 10^{-5}$	0·176	$2·9 \cdot 10^{-5}$
0·000390	155	0·995	0·212	$2·2 \cdot 10^{-5}$	0·242	$3·0 \cdot 10^{-5}$

Paul[1]) auf anderer Rechnungsgrundlage abgeleiteten übereinstimmt, als wahren Wert der zweiten Dissoziationskonstanten der Weinsäure bei 18° annehmen.

Paul[1]) hat ferner die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration h durch Inversionsmessungen bestimmt. Wir können seine Werte mit den aus den Tabellen 52 und 53 ableitbaren, sowie mit den von mir mittels Wasserstoffkonzentrationsketten (Tabellen 50 und 51) gefundenen vergleichen. Beschränken wir uns auf das Kaliumsalz und nennen Pauls direkt gefundene Werte h_1, die meinen h_2, und die nach Tabelle 52 berechneten $h_3 = \gamma_2 \cdot C$, so erhalten wir folgendes:

Tabelle 54.

C	h_1	h_2	h_3
0·01	0·00022	0·00027	—
0·008	0·00021	0·00026	—
0·005	0·00018	0·00024	0·00032
0·003	0·00014	0·00019	0·00025
0·002	0·00013	0·00016	0·00022
0·001	0·00010	0·00012	0·00015
0·0005	$>$ 0·00007	0·00008	0·00011

Wie zu erwarten, konvergieren alle Werte mit steigender Verdünnung. Welche Serie bei höheren Konzentrationen vorzuziehen ist, mag zweifelhaft sein; ich glaube, dass meine Zahlen h_2 das grösste Vertrauen verdienen, h_3 ruht auf etwas unsicheren Grundlagen — bei hohen Konzentrationen — h_1 müsste allerdings durch einen noch unbekannten methodischen Fehler entstellt sein[1]).

[1]) Noch nicht publiziert.

[1]) Die Messungen der Inversion selbst sind durchaus vertrauenswürdig, die Ursache wäre also in der Umrechnung zu suchen.

Nachdem wir so die zweite Konstante der Weinsäure

$$\frac{h \cdot s}{s_h} = K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$$

gefunden haben, wollen wir die der ersten Stufe

$$\frac{h \cdot s_h}{w} = K_1$$

berechnen. Auch hierfür stehen uns mehrere Zahlenserien zur Verfügung, erstens meine elektrometrischen Bestimmungen von h (Tabelle 46), sodann wiederum Inversionsmessungen von Paul mit freier Weinsäure, endlich seine Leitfähigkeitsbestimmungen bei 18°.

Die Zuckerinversion hat Tabelle 56 ergeben, die Leitfähigkeit Tabelle 55.

Tabelle 55.

c	μ	$\mu_\infty = 328$		$\mu_\infty = 342$	
		γ_1	K_1	γ_1	K_1
0·125	29·2	0·089	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	0·086	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$
0·0625	40·2	0·122	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$	0·118	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$
0·03125	55·7	0·170	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	0·164	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$
0·01563	74·5	0·227	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	0·218	$0{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$
0·00781	98·1	0·300	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$	0·288	$0{\cdot}91 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 56.

c	h	c	h
0·1	0·00934	0·0690	0·00753
0·0935	0·00886	0·0625	0·00734
0·0877	0·00855	0·0562	0·00688
0·0813	0·00821	0·0500	0·00657
0·0752	0·00802		

Berechnen wir zunächst die Leitfähigkeit unter der Annahme, dass nur die erste Stufe zu beachten ist, so finden wir, da dann der Grenzwert $\mu_\infty = 313 + 15 = 328$ bzw. $\mu_\infty = 313 + 29 = 342$ zu setzen ist, die Dissoziationsgrade γ_I und die Konstante K_1 (Tabelle 55). Der Unterschied beider Werte für K_1 ist nicht gross ($1{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$ bzw. $0{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$).

Die Interpolation der Tabelle 56 ergibt für h folgende Werte h_1, während die elektrometrischen Werte (vgl. Tabelle 46) mit h_2 bezeichnet sind.

Tabelle 57.

C	h_1	h_2	K_1 Inv.	K_1 elektr.
0·2	—	0·0151	—	$1·23 \cdot 10^{-3}$
0·15	—	0·0128	—	$1·11 \cdot 10^{-3}$
0·1	0·00934	0·0105	0·96	$1·23 \cdot 10^{-3}$
0·08	0·00803	0·00942	0·90	$1·26 \cdot 10^{-3}$
0·06	0·00720	0·00792	0·98	$1·21 \cdot 10^{-3}$
0·05	0·00657	0·00715	[0·81]	$1·19 \cdot 10^{-3}$
0·04	—	0·00636	—	$1·20 \cdot 10^{-3}$
0·02	—	0·00421	—	$1·12 \cdot 10^{-3}$
0·01	—	0·00267	—	$0·98 \cdot 10^{-3}$

Vernachlässigen wir auch hier die zweite Stufe, so ergeben sich die Werte für K_1 einfach als

$$K_1 = \frac{h^2}{C - h}.$$

Aus den elektrometrischen Bestimmungen folgen wieder etwas höhere Werte als aus der Inversion. Das Absinken unterhalb $c = 0·04$ ist nicht reell und schreitet bei höherer Verdünnungen nicht fort. Bei diesen muss auf $K_2 = 2·9 \cdot 10^{-5}$ Rücksicht genommen werden. Tun wir dies gemäss den Formeln (S. 413), so finden wir

Tabelle 58.

C	K_1	C	K_1
0·04	$1·20 \cdot 10^{-3}$	0·005	$1·11 \cdot 10^{-3}$
0·02	$1·12 \cdot 10^{-3}$	0·003	$1·13 \cdot 10^{-3}$
0·01	$0·94 \cdot 10^{-3}$	0·002	$1·23 \cdot 10^{-3}$
0·008	$1·21 \cdot 10^{-3}$		

und kommen sonach zu dem Werte

$$K_1 = 1·17 \cdot 10^{-3}$$

an Stelle der bisher auf Grund der Leitfähigkeitsrechnungen mit der Beweglichkeit $l_{s_h} = 29$ gefundenen Zahl $0·97 \cdot 10^{-3}$.

Um die Dissoziationskonstanten des Thallotartrats zu finden, machen wir eine Näherungsannahme und setzen in den für das saure Salz geltenden Gleichungen $v = 0$, d. h. vernachlässigen die Konzentration des undissoziierten Neutralsalzes. Aus den Gleichungen (I) bis (III) folgt dann

$$a = s + s_h + w$$
$$h = s + s_a - w$$
$$K_1 = \frac{h \cdot s_h}{w}, \qquad K_2 = \frac{h \cdot s}{s_h}$$

also

$$s = \frac{a \cdot K_2 \cdot K_1}{hK_1 + K_1K_2 + h^2}.$$

Da a und h gemessen, $K_1 = 1{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$ und $K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ bereits berechnet sind, ist alles bekannt. Wir finden dann nach Interpolation der Werte für a und h (Tabellen 49 und 51) folgendes.

Tabelle 59.

C	a	h	s_a	s	s_h	k_2
0·03	0·0227	0·00036	0·0043	0·00132	0·0166	0·0065
0·02	0·0160	0·00030	0·0022	0·00115	0·0120	0·0083
0·01	0·0880	0·00028	0·0012	0·00068	0·0066	0·0052
0·008	0·00722	0·00026	0·00092	0·00060	0·0054	0·0047
0·005	0·00470	0·00024	0·00056	0·00043	0·0036	0·0036
0·003	0·00289	0·00019	0·00020	0·00034	0·0022	0·0049
0·002	0·00195	0·00016	0·00009	0·00027	0·0015	0·0058
						0·0056

Die Konstanz von k_2 ist in Anbetracht der gemachten Vernachlässigung und der starken Fehlerübersetzung nicht schlecht. Wir nehmen also als Konstante der zweiten Dissoziationsstufe des neutralen Thallotartrats

$$k_2 = \frac{a \cdot s}{s_a} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$$

an. Für die erste Stufe

$$k_1 = \frac{a \cdot s_a}{w}$$

brauchen wir Messungen am neutralen Salze. Ich habe deshalb die Kette

$$\overset{+}{Tl} \;\Big|\; \underset{C\,=\,0{\cdot}02}{TlNO_3} \;\Big|\; N \;\Big|\; Tl_2C_4H_4O_6 \;\Big|\; \overset{-}{Tl}$$

analog wie bei dem sauren Salze (S. 418) gemessen.

Tabelle 60.

C	π_1	π_2	π_3	π	a
0·0587	— 0·0103	— 0·0257	— 0·0258	— 0·0256	0·0505
0·0375	— 0·0041	— 0·0183	— 0·0183	— 0·0183	0·0377
0·0180	+ 0·0089	— 0·0024	— 0·0022	— 0·0026	0·0202
0·00866	+ 0·0227	+ 0·0136	+ 0·0139	+ 0·0133	0·0107

Aus den Gleichungen

$$k_2 = \frac{a \cdot s}{s_a}, \qquad k_1 = \frac{a \cdot s_a}{v},$$

$$a = s_a + 2s, \qquad C = s + s_a + v$$

findet man, da a und $k_2 = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ bekannt sind, alles weitere, und erhält folgende Tabelle für runde Konzentrationen.

Tabelle 61.

C	a	s_a	v	k_1
0·05	0·0455	0·0365	0·0090	0·18
0·04	0·0384	0·0297	0·0061	0·18
0·03	0·0309	0·0227	0·0032	0·22
0·02	0·0222	0·0148	0·0015	0·22
				0·20

Demnach darf $k_1 = 0{\cdot}20$ als guter Näherungswert angenommen werden.

Es wurde endlich noch versucht, die Beweglichkeit des ersten Weinsäureions, die oben zu 15 berechnet worden ist, mittels der Leitfähigkeit des Thallohydrotartrats zu ermitteln. Da a und h gemessen, $k_2 = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ berechnet werden konnten, so lassen sich die anderen Ionenkonzentrationen finden. Ihre Beweglichkeiten wurden nach S. 420 angenommen. Die Leitfähigkeit bei 18° habe ich neu gemessen[1]); es fanden sich die folgenden Zahlen.

Tabelle 62.

C	μ	C	μ
0·03333	79·0	0·001000	251·0
0·01600	87·8	0·000480	295·4
0·00768	98·2	0·000230	364·0
0·003687	110·4	0·000111	443·0

Durch Interpolation und Berechnung nach

$$\mu C = 62{\cdot}4 \cdot a + 313h + 106 \cdot s + 86 s_a + l_{s_h} \cdot s_h$$

findet man folgende Zahlen für l_{s_h} aus dem Thalliumsalze.

[1]) Lösungen mittels Messkolben und Pipette hergestellt, Wasserleitfähigkeit $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$, die ersten 5 Konzentrationen unkorrigiert, dann 0·3, 0·6, $1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ abgezogen.

Tabelle 63.

C	μ	a	h	s	s_h	s_d	l_{s_h}	$KHC_4H_4O_6$ μ	l_{s_h}
0·03	80·0	0·0227	0·00036	0·00125	0·0155	0·00505	20	—	—
0·02	85·0	0·0160	0·00030	0·00107	0·0111	0·00306	21	86·0	20
0·01	93·0	0·00880	0·00028	0·00068	0·0071	0·00108	18	93·0	16
0·008	97·5	0·00722	0·00026	0·00061	0·0055	0·000785	21	96·0	18
0·005	106·5	0·00470	0·00024	0·00044	0·0037	0·000364	[23]	101·0	14
0·003	147·0	0·00289	0·00019	0·00034	0·0022	0·000175	[68]	111·5	20
0·002	192·5	0·00195	0·00016	0·00027	0·0015	0·000093	—	116·5	17

Wegen der starken Hydrolyse des Thalolsalzes unterhalb $C = 0{\cdot}005$ steigt dort l_{s_h} an. Berechnet man das Kaliumsalz (vgl. S. 420) unter der Annahme, dass es die gleiche Dissoziationskonstante habe wie das Thalliumsalz, und unter Benutzung der entsprechenden Ionenbeweglichkeiten, so ergibt sich die letzte Spalte der Tabelle 63, deren Mittel $l_{s_h} = 18$ ist.

Das Gesamtergebnis für Weinsäure und ihre Salze lautet demnach: Die Dissoziationskonstanten sind

$$\frac{[H^\cdot][HC_4H_4O_6']}{[H_2C_4H_6O_6]} = 1{\cdot}17 \cdot 10^{-3}, \qquad \frac{[H^\cdot]\cdot[C_4H_4O_6'']}{[HC_4H_4O_6'']} = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{[Tl^\cdot][TlC_4H_4O_6']}{[Tl_2C_4H_4O_6]} = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-1}, \qquad \frac{[Tl^\cdot][C_4H_4O_6'']}{[TlC_4H_4O_6']} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}.$$

Die Beweglichkeit des Ions $TlC_4H_4O_6'$ ist 86 bei 18°, die von $HC_4H_4O_6'$ etwa 17, die von $KC_4H_4O_6'$ 85.

Endlich ergibt Tabelle 63 noch die Möglichkeit, die Dissoziationskonstante

$$\frac{[Tl^\cdot][HC_4H_4O_6']}{[TlHC_4H_4O_6]} = \varkappa$$

auf Grund der Formeln (18) zu berechnen. Das Zahlen in extenso wiederzugeben ist wohl unnötig, man findet im Mittel $\varkappa = 0{\cdot}018$, und zwar mit nur geringen Schwankungen, weil ja die Konzentrationen durch die Interpolation bereits ziemlich weitgehend ausgeglichen sind. Die wirkliche Unsicherheit des Wertes $K = 0{\cdot}018$ darf man auf etwa $\pm 20\,\%$, vielleicht etwas weniger, ansetzen. Es darf ferner angenommen werden, dass für Kalium- und Natriumsalz $\varkappa$ mindestens ebensogross ist. Die Zahl $\varkappa$ liegt demnach, wie voraus zu erwarten war, zwischen K_1 und K_2 und auch zwischen K_1 und k_1

$$K_1 < \varkappa < k_1 > \varkappa > k_2.$$

Entsprechend erhält man

$$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[TlC_4H_4O_6']}{[TlHC_4H_4O_6]} = \lambda = 9{\cdot}3\cdot 10^{-5}.$$

Wiederum ist

$$K_1 > \lambda > K_2 < \lambda < k_2.$$

Allgemein gilt übrigens, wie aus Formel (3) und (5) folgt, für alle Fälle dieser Art:

$$\frac{\varkappa}{\lambda} = \frac{k_2}{K_2}.$$

Zusammenfassung.

Es wurden die Dissoziationsverhältnisse von Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure und deren neutralen und sauren Salzen mit Thallium und Kalium untersucht. Die Ionenkonzentrationen wurden teils elektrometrisch, teils kryoskopisch gefunden; ausserdem wurden Leitfähigkeitsmessungen benutzt. Es liess sich so feststellen, dass die verdünnten Lösungen unterhalb etwa $C = 0{\cdot}04$, z. T. auch oberhalb dieser Grenze, dem Massenwirkungsgesetze folgen; in einigen Fällen wurde an höheren Konzentrationen qualitativ das Auftreten von Komplexen festgestellt. Die Auffindung einer Regel für die Berechnung der Beweglichkeit primärer Ionen der zweibasischen Säuren erlaubte die Verwertung der Leitfähigkeit zur Untersuchung des Dissoziationszustandes von neutralen Salzen des Typus Na_2SO_4. Dabei wurde gefunden, dass auch diese sowohl für die erste wie für die zweite Zerfallsstufe Konstanz des Verdünnungsgesetzes zeigen.

Für alle diese Fälle scheint demnach eine prinzipielle Erweiterung unserer bisherigen Anschauungen über die elektrolytische Dissoziation, etwa im Sinne der Einführung besonderer elektrostatischer Korrekturgrössen nach Malmström, oder der von Bjerrum und jetzt auch von A. A. Noyes gemachten Annahme totaler Dissoziation weit oberhalb unendlicher Verdünnung, nicht erforderlich zu sein.

Leipzig, August 1920.

Dichte und spezifische Drehung von Flüssigkeitsgemischen mit einer optisch aktiven Komponente.

Von

W. Deutschmann.

(Eingegangen 30. 9. 20.)

In zwei früheren Arbeiten[1]) habe ich nachzuweisen gesucht, dass die Volumina und die Drehungen binärer Flüssigkeitsgemische sich additiv aus denen der Komponenten berechnen lassen, wenn man unter den „Komponenten“ nicht die ursprünglich angewandten („analytischen“), sondern die durch den Vorgang der Mischung modifizierten („wahren“) versteht. Es ist klar, dass sich infolgedessen Beziehungen zwischen den beim Mischen auftretenden Volumänderungen und den Abweichungen in der spezifischen Drehung der Gemische von der der reinen aktiven Komponente ergeben müssen.

Wir beziehen uns, wie stets, auf solche Mengen, welche immer ein Mol des Stoffes A (aktive Substanz) und eine wechselnde Zahl ν von Molen des Stoffes B (inaktive Substanz) enthalten. Sehen wir von der Bildung von Trimolekeln und noch höherer Molekülkomplexe bei den reinen Stoffen ab, so werden wir den allgemeinsten Fall, der bei einem binären Gemisch vorliegen kann, dadurch charakterisieren können, dass beide Komponenten Bimolekeln bilden, welche in der Mischung zum Teil in Monomolekeln zerspalten sind, während sich gleichzeitig eine optisch aktive Verbindung durch Anlagerung der (monomolekularen) Komponenten bildet, gemäss der Reaktionsgleichung:

$$mA + nB = A_m B_n.$$

---

[1]) „Die Volumänderungen binärer Gemische“, Inaug.-Diss., Berlin 1911 und Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 385 (1920).

Es mögen bezeichnen:

$z^0_{a_1}$ = die Anzahl der Einfachmole A vor der Mischung
$z^0_{b_1}$ = " " " " B " " "
$z^0_{a_2}$ = " " " Doppelmole A " " "
$z^0_{b_2}$ = " " " " B " " "
z_{a_1} = " " " Einfachmole A nach der Mischung
z_{b_1} = " " " " B " " "
z_{a_2} = " " " Doppelmole A " " "
z_{b_2} = " " " " B " " "
z = " " " Mole Verbindung $A_m B_n$
v_{a_1} = das Molekularvolumen der Einfachmole A
v_{b_1} = " " " " B
v_{a_2} = " " " Doppelmole A
v_{b_2} = " " " " B
v = " " " Verbindung $A_m B_n$.

Definitionsgemäss gelten stets folgende Beziehungen zwischen den z-Werten[1]):

$$z^0_{a_1} + 2z^0_{a_2} = 1 \tag{1}$$
$$z^0_{b_1} + 2z^0_{b_2} = \nu \tag{2}$$
$$z_{a_1} + 2z_{a_2} + m \cdot z = 1 \tag{3}$$
$$z_{b_1} + 2z_{b_2} + n \cdot z = \nu\,. \tag{4}$$

Das Volumen eines Gemisches ist vor der Mischung;

$$V_0 = z^0_{a_1} \cdot v_{a_1} + z^0_{a_2} \cdot v_{a_2} + z^0_{b_1} \cdot v_{b_1} + z^0_{b_2} \cdot v_{b_2}\,.$$

Nach der Mischung:

$$V = z_{a_1} \cdot v_{a_1} + z_{a_2} \cdot v_{a_2} + z_{b_1} \cdot v_{b_1} + z_{b_2} \cdot v_{b_2} + z \cdot v.$$

Mithin die Volumänderung beim Mischen:

$$\varDelta V = V - V_0 = v_{a_1} \cdot (z_{a_1} - z^0_{a_1}) + v_{a_2} \cdot (z_{a_2} - z^0_{a_2}) + v_{b_1} \cdot (z_{b_1} - z^0_{b_1}) + v_{b_2} \cdot (z_{b_2} - z^0_{b_2}) + v \cdot z.$$

Mit Benutzung von Gleichung (1) bis (4) lässt sich dieser Ausdruck folgendermassen umformen:

$$\left.\begin{aligned}\varDelta V = (z^0_{a_2} - z_{a_2}) \cdot (2v_{a_1} - v_{a_2}) + (z^0_{b_2} - z_{b_2}) \cdot (2v_{b_1} - v_{b_2})\\ + z \cdot (v - m \cdot v_{a_1} - n \cdot v_{b_1}).\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der erste Summand stellt die bei der Spaltung der $z^0_{a_2} - z_{a_2}$ Doppelmole A auftretende Volumänderung dar, der zweite das gleiche für B, der dritte die Volumänderung bei der Bildung der z Mole Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 393 (1920).

bindung. Nach den bisherigen Erfahrungen sind die beiden ersten Summanden positive Grössen, sie bedingen Dilatation, der dritte eine negative, er verursacht Kontraktion.

Es mögen ferner bezeichnen:

φ_{a_1} = die molekulare Drehung der Einfachmole A

φ_{a_2} = „ „ „ „ Doppelmole A

φ = „ „ „ „ Verbindung $A_m B_n$,

dann ist die von einem Gemisch in einer Polarisationsröhre vom Querschnitt 0·1 qcm hervorgebrachte Drehung („molekulare Drehung von A im Gemisch“) vor der Mischung:

$$\Phi_0 = x^0_{a_1} \cdot \varphi_{a_1} + x^0_{a_2} \cdot \varphi_{a_2}.$$

Nach der Mischung:

$$\Phi = x_{a_1} \cdot \varphi_{a_1} + x_{a_2} \cdot \varphi_{a_2} + x \cdot \varphi.$$

Mithin die Änderung der Drehung:

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = \varphi_{a_1}(x_{a_1} - x^0_{a_1}) + \varphi_{a_2}(x_{a_2} - x^0_{a_2}) + x \cdot \varphi.$$

Unter Benutzung von Gleichung (1) und (3):

$$\Delta\Phi = (x^0_{a_2} - x_{a_2}) \cdot (2\varphi_{a_1} - \varphi_{a_2}) + x \cdot (\varphi - m \cdot \varphi_{a_1}). \qquad (6)$$

Die Gleichungen (5) und (6) stellen den allgemeinsten Ausdruck für die Volum- und Drehungsänderungen beim Mischen einer aktiven mit einer inaktiven Flüssigkeit dar. Wie man sieht, lassen sich daraus einfache, an der Erfahrung zu prüfende Beziehungen nicht herleiten. Von Interesse sind daher nur solche Spezialfälle, wo die Gleichungen (5) und (6) gewisse Vereinfachungen erfahren.

Ein Spezialfall.

Es sei B (der inaktive Stoff) nicht assoziiert, und es bilde sich auch keine Verbindung. Dieser Fall ist charakterisiert durch:

$$x^0_{b_2} = x_{b_2} = x = 0.$$

Aus (5) und (6) wird dann:

$$\Delta V = (x^0_{a_2} - x_{a_2}) \cdot (2 v_{a_1} - v_{a_2}) \qquad (7)$$

$$\Delta\Phi = (x^0_{a_2} - x_{a_2}) \cdot (2\varphi_{a_1} - \varphi_{a_2}). \qquad (8)$$

Mithin:

$$\frac{\Delta V}{\Delta\Phi} = \frac{2 v_{a_1} - v_{a_2}}{2\varphi_{a_1} - \varphi_{a_2}} = \text{konst.} \qquad (9)$$

Diese Gleichung besagt also: Mischt man einen assoziierten optisch aktiven Stoff mit einem nichtassoziierten inaktiven, und gehen die Komponenten keine Verbindung miteinander ein, so ist für alle

Konzentrationen das Verhältnis von Volumänderung zur Drehungsänderung konstant und unabhängig vom Lösungsmittel.

Ein Beispiel hierfür bildet das Gemisch *l*-Terpentinöl-Benzol, welches H. Landolt[1]) bei 20° untersucht hat. Da, wie gewöhnlich, statt der molekularen Drehungen Φ die spezifischen Drehungen $\alpha = \Phi : M_a$ angegeben werden (M_a = Molekulargewicht der aktiven Substanz), so wollen wir Gleichung (9) folgendermassen schreiben:

$$\frac{\Delta V}{\Delta \alpha} = \frac{2 v_{a_1} - v_{a_2}}{2 \varphi_{a_1} - \varphi_{a_2}} \cdot M_a = \text{konst.}$$

Tabelle 1.

Gewichtsprozent Terp. $= p$	Molbruch Terp. $= q$	d_4^{20}	α	V	V^0	ΔV	$\Delta \alpha$	$\Delta V : \Delta \alpha$
0·0000	0·0000	0·88029	—	∞	∞	—	—	—
9·9839	0·0598	0·87713	39·449	1551·47	1552·01	2·460	2·439	1·01
22·9557	0·1459	0·87377	39·031	678·672	676·761	1·911	2·021	0·95
36·8987	0·2511	0·87050	38·523	423·806	422·209	1·597	1·513	1·06
51·0499	0·3742	0·86769	38·184	307·318	306·035	1·283	1·174	1·09
65·0553	0·5163	0·86562	37·803	241·734	240·821	0·913	0·793	1·15
77·9272	0·6693	0·86139	37·487	202·091	201·558	0·533	0·477	1·12
89·9185	0·8363	0·86340	37·194	175·342	175·094	0·248	0·184	(1·35)
100·0000	1·0000	0·86290	37·010	157·756	157·756	0·000	0·000	—

Die Tabelle 1 gibt in der ersten, dritten und vierten Rubrik die Beobachtungen Landolts wieder; die übrigen Rubriken werden aus diesen Daten wie folgt, abgeleitet: sind p die Gewichtsprozente Terpentinöl, so berechnet sich daraus der Molbruch q an Terpentinöl, wenn bedeuten:

$M_a = 136{\cdot}13$ = Molekulargewicht des Terpentinöls,
$M_b = 78{\cdot}05$ = „ „ Benzols,

in folgender Weise:

$$q = \frac{\frac{p}{M_a}}{\frac{p}{M_a} + \frac{100 - p}{M_b}}.$$

Ist d_a die Dichte des reinen Terpentins ($p = 100$), d_b die des reinen Benzols ($p = 0$), so sind die entsprechenden spezifischen Volumina: $v_a = \frac{1}{d_a}$ und $v_b = \frac{1}{d_b}$. Daraus berechnet sich das Volumen

[1]) Lieb. Ann. **189**, 312 (1877).

eines Gemisches, welches p Gramm Terpentinöl und $100 - p$ Gramm Benzol, also insgesamt 100 g Substanz, enthält, vor der Mischung zu:

$$V_0' = p \cdot v_a + (100 - p) \cdot v_b.$$

Das Volumen desselben Gemisches nach der Mischung findet sich aus der gemessenen Dichte d zu:

$$V' = \frac{100}{d}.$$

Das Volumen eines Gemisches, welches nicht p Gramm, sondern ein Mol $= M_a$ Gramm Terpentinöl enthält, findet man, wenn man die Werte für V_0' und V' mit $\frac{M_a}{p}$ multipliziert:

$$V_0 = [p \cdot v_a + (100 - p) \cdot v_b] \cdot \frac{M_a}{p},$$

$$V = \frac{100 \cdot M_a}{p \cdot d}.$$

$\Delta\alpha$ endlich findet man, indem man von dem gefundenen Wert von α den für das reine Terpentinöl, $\alpha = 37{\cdot}010$, abzieht.

Aus der letzten Spalte der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass die Beziehung: $\Delta V : \Delta\alpha =$ konst. über das ganze Konzentrationsgebiet ziemlich gut erfüllt ist. ΔV ist positiv (s. S. 430 oben); wir können also über die molekulare Konstitution dieses Gemisches aussagen, dass das Terpentinöl assoziiert ist, das Benzol dagegen nicht, und dass ferner die beiden Komponenten keine Verbindung miteinander eingehen. Ein geringer, aber deutlicher Gang in den Werten von $\Delta V : \Delta\alpha$ scheint zwar darauf hinzuweisen, dass doch in geringem Grade eine Anlagerung der Komponenten aneinander stattfindet; jedoch ist der durch sie hervorgebrachte Effekt zu klein, um ihn rechnerisch zu berücksichtigen. In den weiter unten folgenden Berechnungen ist er daher vernachlässigt worden.

Unter alleiniger Zuhilfenahme der oben entwickelten theoretischen Überlegungen lassen sich weitere Folgerungen aus den experimentellen Daten nicht ziehen. Dies ist erst dann möglich, wenn wir ausserdem die Annahme machen[1]), dass für die Spaltung der Bimolekeln in der flüssigen Phase das Massenwirkungsgesetz gültig ist. Da eine Verbindungsbildung ausgeschlossen wird und B nicht assoziiert ist ($x = x_{b_2} = 0$), so gelten statt (1), (3) und (4) die Gleichungen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 387 (1920).

$$z_{a_1}^0 + 2 z_{a_2}^0 = 1 \tag{10}$$

$$z_{a_1} + 2 z_{a_2} = 1 \tag{11}$$

$$z_b = \nu. \tag{12}$$

Als vierte Gleichung tritt, gemäss der Reaktionsgleichung $2 A_1 = A_2$ folgende hinzu (Massenwirkungsgesetz):

$$K \cdot z_{a_1}^2 = z_{a_2} (z_{a_1} + z_{a_2} + z_b). \tag{13}$$

Mit Hilfe dieser vier Gleichungen können wir die Volum- und Drehungsänderungen für beliebige Konzentrationen berechnen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Elimination von z_{a_1} und z_b aus (13) mit Hilfe von (11) und (12) ergibt:

$$K \cdot (1 - 2 z_{a_2})^2 = z_{a_2} (\nu + 1 - z_{a_2}).$$

Löst man noch z_{a_2} auf und führt man für $\sqrt{4K + 1}$ die Abkürzung g ein, so ergibt sich:

$$z_{a_2} = \frac{g^2 + \nu - \sqrt{\nu^2 + g^2 (2\nu + 1)}\,^{1)}}{2 g^2}. \tag{14}$$

Für $\nu = 0$ (reines Terpentin) folgt:

$$z_{a_2}^0 = \frac{g - 1}{2 g}. \tag{15}$$

Und aus Gleichung (10):

$$z_{a_1}^0 = \frac{1}{g}. \tag{16}$$

Setzen wir in den Gleichungen (7) und (8) zur Abkürzung:

$$2 v_{a_1} - v_{a_2} = P$$

$$2 \varphi_{a_1} - \varphi_{a_2} = P' \cdot M_a\,^{2)}$$

so wird aus ihnen mit Benutzung von (14) und (15):

$$\Delta V = \frac{\sqrt{\nu^2 + g^2 (2\nu + 1)} - \nu - g}{2 g^2} \cdot P, \tag{17}$$

$$\Delta \Phi : M_a = \Delta \alpha = \frac{\sqrt{\nu^2 + g^2 (2\nu + 1)} - \nu - g}{2 g^2} \cdot P'. \tag{18}$$

Wir wollen zunächst gemäss Gleichung (17) die Volumänderungen berechnen. Da wir die beiden in ihr vorkommenden Konstanten P

---

[1] Die Quadratwurzel muss das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie $\sqrt{4K + 1}$; wenn wir also für letztere das positive Zeichen festlegen, so folgt für erstere das negative.

[2] Um statt der molekularen Drehung Φ die spezifische Drehung α einführen zu können.

und g nicht kennen, müssen wir sie zunächst unter Zuhilfenahme von zwei beobachten Werten berechnen. Wir zeichnen uns sämtliche gemessenen Werte von ΔV als Funktionen des Molbruchs q an Terpentin auf und entnehmen der durch sie gelegten Kurve folgende Werte als gemessen:

$$\text{für } q = 0.5\,(\nu = 1) : \Delta V_1 = 0.94$$
$$\text{für } q = 0.0\,(\nu = \infty) : \Delta V_\infty = 2.82.$$

Betrachten wir jetzt die Gleichung (17) für den Fall $\nu = 1$. Sie wird dann zu folgender:

$$\Delta V_1 = 0.94 = \frac{\sqrt{1+3g^2}-1-g}{2g^2} \cdot P.$$

Für den Fall $\nu = \infty$ wird der Ausdruck über dem Bruchstrich unbestimmt. Wir dividieren daher Zähler und Nenner durch ν, um die Form $0:0$ zu erhalten. Einmalige Differentiation nach ν ergibt dann:

$$\Delta V_\infty = 2.82 = \frac{g-1}{2g} \cdot P. \tag{19}$$

Zu demselben Resultat gelangen wir übrigens, wenn wir in Gleichung (7) $z_{a_2} = 0$ setzen und für $z^0_{a_2}$ den Wert aus (15) einführen. Man sieht daraus, dass bei unendlicher Verdünnung ($\nu = \infty$) sämtliche Bimole in Monomole zerspalten sind.

Es ergibt sich nunmehr:

$$\frac{\Delta V_\infty}{\Delta V_1} = 3.00 = \frac{g \cdot (g-1)}{\sqrt{1+3g^2}-1-g}$$

woraus sich berechnet:

$$g = 1.772$$
$$K = \frac{g^2-1}{4} = 0.535,$$

was einer Assoziation des reinen Terpentinöls von rund 44 % entspricht (s. u.).

Aus (19) berechnet sich nunmehr sofort:

$$P = 12.95.$$

Nachdem jetzt g und P bekannt sind, kann man nach Gleichung (17) für jeden beliebigen Molbruch q $\left(\nu = \frac{1-q}{q}\right)$ das dazugehörige ΔV berechnen.

Tabelle 2 bringt in Spalte 2 und 3 die so berechneten Werte von $\varDelta V$ für runde Molenbrüche nebst den zu denselben Molenbrüchen gehörigen, aus den beobachteten Werten graphisch intrapolierten. Die Übereinstimmung ist eine befriedigende, jedoch ist für Molenbrüche $> 0{\cdot}6$ eine deutliche Abweichung zu erkennen, die ich, wie oben erwähnt, der nicht berücksichtigten Verbindungsbildung zuschreiben möchte; vielleicht ist auch bei so starker Assoziation (44%) schon eine merkliche Bildung von Trimolekeln vor sich gegangen, welche ebenfalls zur Erklärung der Abweichungen herangezogen werden könnte.

Tabelle 2.

q	$\varDelta V_{\text{ber.}}$	$\varDelta V_{\text{beob.}}$	$\varDelta \alpha_{\text{ber.}}$	$\varDelta \alpha_{\text{beob.}}$	$\alpha_{\text{ber.}}$	$\alpha_{\text{beob.}}$
0·0	(2·820)	2·820	2·587	—[1]	— 39·60	—[1]
0·1	2·243	2·160	2·058	2·130	39·07	— 39·14
0·2	1·816	1·778	1·666	1·702	38·68	38·71
0·3	1·475	1·470	1·353	1·376	38·36	38·39
0·4	1·188	1·200	(1·090)	1·090	(38·10)	38·10
0·5	(0·940)	0·940	0·862	0·840	37·87	37·85
0·6	0·720	0·700	0·661	0·614	37·67	37·62
0·7	0·520	0·476	0·477	0·416	37·49	37·43
0·8	0·335	0·290	0·307	0·246	37·32	37·26
0·9	0·163	0·132	0·150	0·104	37·16	37·11
1·0	(0·000)	0·000	(0·000)	0·000	(37·01)	37·01

Bilden wir aus (17) und (18) die Gleichung:

$$\frac{\varDelta \alpha}{\varDelta V} = \frac{P'}{P}, \tag{20}$$

so sehen wir, dass wir nach Berechnung der $\varDelta V$-Werte nur mehr den Faktor $P' : P$ zu kennen brauchen, um für dieselben Molenbrüche auch den Wert von $\varDelta \alpha$ zu haben. Setzen wir in (20) z. B. für $\varDelta \alpha$ den für den Molenbruch $q = 0{\cdot}4$ aus den Versuchsdaten graphisch intrapolierten Wert 1·090, für $\varDelta V$ den zu demselben Molenbruch gehörigen, errechneten Wert 1·188 ein, so ergibt sich

$$P' : P = 0{\cdot}9175,$$

so dass zur Berechnung von $\varDelta \alpha$ folgende Formel zur Verfügung steht:

$$\varDelta \alpha_{\text{ber.}} = \varDelta V_{\text{ber.}} \cdot 0{\cdot}9175.$$

Tabelle 2, Spalte 4 und 5 bringt die so berechneten Werte im Vergleich mit den beobachteten. Schliesslich sind in Spalte 6 und 7 die berechneten und beobachteten Werte der spezifischen Drehungen

[1] Extrapolation ungenau.

zusammengestellt. In Anbetracht des Umstandes, dass die molekulare Konstitution des Gemisches (Assoziationskonstante K) aus den Volummessungen erschlossen wurde und demgemäss zur Berechnung der Drehungen nur ein einziger beobachteter Wert aus den Drehungsmessungen entnommen wurde, kann man die Übereinstimmung wohl als sehr befriedigend bezeichnen.

Aus den berechneten Daten lassen sich noch folgende Einzelheiten ableiten:

Bei unendlicher Verdünnung ($q = 0$) ist das Volumen des (völlig in Monomoleküle zerspaltenen) Moles Terpentinöl gleich dem spezifischen Volumen des reinen (assoziierten) Öles ($q = 1$), multipliziert mit dem theoretischen Molekulargewicht und vermehrt um ΔV_∞. Das ergibt für das Molekularvolumen der Monomole:

$$v_1 = 160{\cdot}58.$$

Das Molekularvolumen der Bimole ergibt sich aus $P = 2v_1 - v_2$ zu:

$$v_2 = 308{\cdot}21.$$

Demnach ist das spezifische Volumen der Monomole:

$$V_1 = 1{\cdot}1796,$$

das der Bimole:

$$V_2 = 1{\cdot}1321.$$

Die spezifische Drehung der Monomole ist:

$$\alpha_1 = -39{\cdot}60^\circ,$$

die der Bimole berechnet sich zu:

$$\alpha_2 = -33{\cdot}66^\circ.$$

Der Assoziationsgrad A des Terpentinöls bei 20° berechnet sich folgendermassen:

$$A = \frac{2x^0_{a_2}}{x^0_{a_1} + 2x^0_{a_2}} = 2x^0_{a_2} = \frac{g-1}{g} = 0{\cdot}436.$$

Charlottenburg, Physik.-chem. Institut der Techn. Hochschule.
September 1920.

Zur Thermodynamik der Normalelemente. IX.

Die Temperaturformeln der Normalelemente und die spezifische Wärme der in diesen Elementen vorhandenen Salze.

Von

Ernst Cohen, C. I. Kruisheer und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 20.)

Einleitung.

Vorliegende Arbeit, welche teilweise bereits vor vier Jahren ausgeführt wurde, bezweckt die Lösung der Frage, in welcher Weise sich rationelle Temperaturformeln für die E.K. umkehrbarer galvanischer Elemente aufstellen lassen, wobei zunächst die für die Elektrochemie und Elektrotechnik so wichtigen Normalelemente ins Auge gefasst werden.

Zwar lag für spezielle Fälle nach dieser Richtung bereits eine Untersuchung von Brönsted[1]) vor, sowie auch eine seitens v. Steinwehr[2]), welche interessantes Material für unsere Zwecke enthielt, die weniger genauen Daten, welche speziell in der letztgenannten zur Verwendung gelangten, führten indes zu Schlüssen, welche die Kritik herausfordern.

Wir beabsichtigen in den folgenden Zeilen den Weg zu schildern, der zur Aufstellung der genannten Formeln führt, sobald sämtliche erforderlichen Daten genau bekannt sind.

Da bei den betreffenden Rechnungen die Kenntnis der spez. Wärmen der Salze, welche in den Normalelementen zur Verwendung

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 646 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).

gelangen, erforderlich sind, haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, das die genaue Bestimmung der wahren spez. Wärmen von Salzen gestattet[1]).

Unsere Abhandlung berücksichtigt auch diejenigen Untersuchungen, die in neuester Zeit über diesen Gegenstand zur Veröffentlichung gelangten.

A. Allgemeines.

1. Obwohl Brönsted bereits in allgemeinen Zügen angab, in welcher Weise sich aus kalorischen Messungen Temperaturformeln für die Affinität bzw. die E.K. umkehrbarer galvanischer Ketten aufstellen lassen, müssen seine Ausführungen für unsere Zwecke erweitert werden und zwar aus folgenden Gründen:

a) Seine Entwicklungen befassen sich nicht mit dem Fall, dass der betreffende Reaktionsmechanismus, wie es in den Normalelementen der Fall ist, sich mit der Temperatur ändert.

b) Seine Formeln erfordern die Kenntnis von U in der Form:

$$U = a + bT + cT^2 + dT^3 + \cdots$$

(T absolute Temperatur, a, b, c, d bekannte Konstanten, U die Wärmetönung der betreffenden Reaktion), während uns meist die Werte von $U, \frac{dU}{dT}, \frac{d^2U}{dT^2} \cdots$ als Bildungswärmen, spez. Wärmen, Lösungswärmen und deren Temperaturkoeffizienten zur Verfügung stehen.

2. Wir geben hier zunächst eine etwas modifizierte Ableitung für eine rationelle Temperaturformel der elektromotorischen Kraft umkehrbarer galvanischer Ketten. Herrn Prof. L. S. Ornstein, der uns dabei seine Hilfe freundlichst zuteil werden liess, bringen wir auch an dieser Stelle dafür unseren Dank.

Als Ausgangspunkt wählen wir die bekannte Gibbs-von Helmholtzsche Formel:

$$E = \frac{U}{nF} + T\frac{dE}{dT},$$

oder

$$-\frac{EdT}{T^2} + \frac{dE}{T} = -\frac{1}{T^2}\frac{U}{nF}dT$$

$$\int_{T_0}^{T}\left\{-\frac{E}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{dE}{dT}\right\}dT = \frac{1}{nF}\int_{T_0}^{T}\frac{U}{T^2}\,dT.$$

[1]) Über die Bestimmung der wahren spez. Wärmen von Lösungen auf elektrischem, adiabatischem Wege vgl. unsere Abhandlung in der Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920).

Nun ist aber:

$$U = U_0 + (T - T_0)\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 + \frac{(T - T_0)^2}{2}\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0 + \frac{(T - T_0)^3}{6}\left(\frac{d^3U}{dT^3}\right)_0 + \cdots$$

in der U_0, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ usw. die betreffenden Werte bei der Temperatur T_0 darstellen.

Bequemlichkeitshalber schreiben wir:

$$U_0 - T_0\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 + \frac{T_0^2}{2}\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0 + \frac{T_0^3}{6}\left(\frac{d^3U}{dT^3}\right)_0 + \cdots = \alpha,$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 - T_0\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0 + \frac{T_0^2}{2}\left(\frac{d^3U}{dT^3}\right)_0 - \cdots = \beta,$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0 + \frac{T_0}{2}\left(\frac{d^3U}{dT^3}\right)_0 + \cdots = \gamma,$$

$$\frac{1}{6}\left(\frac{d^3U}{dT^3}\right)_0 - \cdots = \varepsilon.$$

Dann ist:

$$U = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \varepsilon T^3 + \cdots,$$

somit:

$$-nF\left\{\frac{E}{T} - \frac{E_0}{T_0}\right\} = \int_{T_0}^{T} \frac{\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \varepsilon T^3 + \cdots}{T^2}\, dT =$$

$$= \int_{T_0}^{T} \left\{\frac{\alpha}{T^2} + \frac{\beta}{T} + \gamma + \varepsilon T + \cdots\right\} dT =$$

$$= \left(-\frac{\alpha}{T} + \beta l \cdot T + \gamma T + \frac{1}{2}\varepsilon T^2 + \cdots\right)_{T_0}^{T} = -\alpha\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) +$$

$$+ \beta l \cdot \frac{T}{T_0} + \gamma(T - T_0) + \frac{1}{2}\varepsilon(T^2 - T_0^2) + \cdots,$$

also:

$$\left.\begin{aligned} E = \frac{T}{T_0}E_0 - \frac{1}{nF}\Big\{-\alpha\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \beta T l \cdot \frac{T}{T_0} + \\ + \gamma T(T - T_0) + \frac{1}{2}\varepsilon T(T^2 - T_0^2) + \cdots\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

Dies ist nun nichts anderes als die bereits von Brönsted abgeleitete Gleichung.

Schreiben wir für

$$\frac{T}{T_0}E_0 = E_0 + \frac{E_0}{T_0}(T - T_0) \quad \text{(II)}$$

und ferner für

$$l \cdot \frac{T}{T_0} = l \cdot \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right) = \frac{T - T_0}{T_0} - \frac{(T - T_0)^2}{2\,T_0} + \frac{(T - T_0)^3}{3\,T_0^3} - \cdots, \quad \text{(III)}$$

während wir $T(T^2 - T_0^2)$ und eventuell weitere Terme höherer Potenz folgenderweise transformieren:

$$\left.\begin{aligned} T(T^2 - T_0^2) &= T^3 - TT_0^2 = (T^3 - 3\,T_0 T^2 + 3\,T_0^2 T - T_0^3) + \\ &+ 3\,T_0 T^2 - 4\,T_0^2 T + T_0^3 = (T - T_0)^3 + \\ &+ (3\,T_0 T^2 - 6\,T_0^2 T + 3\,T_0^3) + 2\,T_0^2 T - 2\,T_0^3 = \\ &= (T - T_0)^3 + 3\,T_0 (T - T_0)^2 + 2\,T_0^2 (T - T_0)\,. \end{aligned}\right\} \quad \text{(IV)}$$

Substituieren wir (II), (III) und (IV) in (I), so finden wir:

$$\begin{aligned} E = E_0 - \frac{1}{nF}\Bigg\{&\left(\frac{-nFE + \alpha}{T_0} + \beta + \gamma T_0 + \varepsilon T_0^2 + \cdots\right)(T - T_0) + \\ &+ \left(\frac{\beta}{2\,T_0} + \gamma + \frac{3}{2}\,\varepsilon T_0 + \cdots\right)(T - T_0)^2 - \\ &- \left(\frac{1}{6}\,\frac{\beta}{T_0^2} - \frac{1}{2}\,\varepsilon + \cdots\right)(T - T_0)^3 + \cdots\Bigg\}. \end{aligned}$$

Setzt man hierin die Werte für α, β, γ, ε wieder ein, so ergibt sich nach einigen Transformationen:

$$\left.\begin{aligned} E = E_0 + \left(E_0 + \frac{U_0}{nFT_0}\right)(T - T_0) - \frac{1}{2\,nFT_0}\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 (T - T_0)^2 + \\ + \frac{1}{6\,nFT_0}\left\{\frac{1}{T_0}\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 - \left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0\right\}(T - T_0)^3 + \cdots \end{aligned}\right\} \quad \text{(V)}$$

Ist somit die elektromotorische Kraft E_0 einer Kette bei T_0 bekannt, so setzt obige Gleichung uns instand, die E.K. derselben (E) bei jeder anderen Temperatur (T) zu berechnen. Die Werte von U_0, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ bezw. $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$ sind in jedem speziellen Fall auf experimentellem Wege zu ermitteln. Sind dieselben bekannt, so stellt unsere Gleichung (V) die numerische Temperaturformel der betreffenden Kette dar; derartige Formeln sind bisher auf empirischem Wege für jede spezielle Kette (z. B. für die Normalelemente) aufgestellt worden.

B) Das Westonelement mit fester Phase.

3. Handelt es sich darum, Gleichung (V) auf diese Kette anzuwenden, so haben wir U_0, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$, $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$ zu ermitteln. Dazu ist in

erster Linie die Kenntnis der Vorgänge erforderlich, die sich bei T_0 beim Durchgang von $2F$ durch die Kette abspielen.

Sehen wir zunächst ab von den Vorgängen, welche beim Stromdurchgang in dem vorhandenen Kadmiumamalgam stattfinden, so lassen sich nach Cohen[1]) die übrigen Vorgänge darstellen durch die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} Cd + Hg_2SO_4 + \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3}\, CdSO_4 \cdot mH_2O = 2\,Hg + \\ + \frac{m}{m - {}^8/_3}\, CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O. \end{aligned}\right\} \quad \text{(VI)}$$

Hierin ist m die Anzahl Mole H_2O, die bei T_0 neben 1 Mol $CdSO_4$ in der bei T_0 gesättigten Lösung vorhanden sind.

4. Was nun die Vorgänge in Amalgam betrifft, so sei bemerkt, dass wir heute nach den Untersuchungen von Bijl[2]) und denjenigen von F. E. Smith[3]) imstande sind, dieselben zu formulieren. Dabei ist zu beachten, dass in der stabilen Westonkette stets heterogene Amalgame zur Verwendung gelangen.

Es sei die in Atomprozenten ausgedrückte Kadmiumkonzentration der festen Phase des Amalgams n_1, die der flüssigen n_2. Wir setzen voraus, dass wir mit einer solchen Menge der festen bzw. der flüssigen Phase arbeiten, dass darin x bzw. y Grammatome Cd vorhanden sind. In der festen Phase müssen daneben dann vorhanden sein:

$$\frac{100 - n_1}{n_1}\, x \text{ Grammatome } Hg,$$

in der flüssigen:

$$\frac{100 - n_2}{n_2}\, y \text{ Grammatome } Hg.$$

Wird nun (infolge des Stromdurchganges) der flüssigen Phase 1 Grammatom Cd entzogen, so wird in dem Amalgam eine solche Änderung eintreten, dass die Konzentrationen des Cd in beiden Phasen wieder den früheren Wert erreichen. Dies kann nur dann vor sich gehen, falls ein Teil der festen Phase, die α Grammatome Cd und β Grammatome Hg enthält, „in Lösung tritt" in der flüssigen Phase.

Zwischen α und β besteht die Beziehung:

$$\alpha = \frac{n_1}{100 - n_1}\, \beta.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900); vgl. auch **95**, 285 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).
[3]) National Physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910).

Die flüssige Phase enthält nunmehr:

$$y - 1 + \alpha \text{ Grammatome } Cd$$

und

$$\frac{100 - n_2}{n_2} y + \beta \text{ Grammatome } Hg.$$

Das Verhältnis zwischen diesen beiden Mengen muss wieder das nämliche sein wie das der ursprünglichen Konzentration von Cd und Hg in dieser Phase. Es muss also:

$$\left(y - 1 + \frac{n_1}{100 - n_1}\beta\right) : \left(\frac{100 - n_2}{n_2} y + \beta\right) = y : \frac{100 - n_2}{n_2} y.$$

Somit:

$$\alpha = \frac{n_1(100 - n_2)}{100(n_1 - n_2)};$$

$$\beta = \frac{(100 - n_1)(100 - n_2)}{100(n_1 - n_2)}.$$

Stellen wir die Zusammensetzung der festen Phase mittels des Symbols $Cd_{n_1}Hg_{100-n_1}$ vor, die der flüssigen durch $Cd_{n_2}Hg_{100-n_2}$, so lässt sich die Reaktion im Amalgam darstellen mittels der Gleichung:

$$\frac{100 - n_2}{100(n_1 - n_2)} Cd_{n_1}Hg_{100-n_1} = Cd + \frac{100 - n_1}{100(n_1 - n_2)} Cd_{n_2}Hg_{100-n_2}.$$

Wir sind nunmehr imstande, zum ersten Male die vollständige Gleichung[1]) des Reaktionsmechanismus der Westonkette mit fester Phase zu geben.

Diese lautet also:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{100 - n_2}{100(n_1 - n_2)} Cd_{n_1}Hg_{100-n_1} + Hg_2SO_4 + \frac{8/3}{m - 8/3} CdSO_4 \cdot mH_2O = \\ &= \frac{100 - n_1}{100(n_1 - n_2)} Cd_{n_2}Hg_{100-n_2} + 2\,Hg + \frac{m}{m - 8/3} CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O. \end{aligned}\right\} \text{(VII)}$$

Für die Aufstellung einer rationellen Temperaturformel der Kette handelt es sich also darum, die Werte von U_0, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$, $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$ zu ermitteln, welche sich auf die Vorgänge, die diese Gleichung darstellen, beziehen.

---

[1]) Auf diese Gleichung wurde bereits früher von Cohen hingedeutet (Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 620, Fussnote [1900]). Erst durch die oben zitierten Bijlschen Untersuchungen ist es möglich geworden, das Problem näher auszuarbeiten. Herr v. Steinwehr, dem wir die Kruisheersche Arbeit, in der diese Gleichung entwickelt wurde, zusandten, schliesst sich derselben in seiner späteren Arbeit an.

5. Nun muss von vornherein darauf hingewiesen werden, dass $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ für die im Amalgam sich abspielenden Vorgänge (man beachte, dass sowohl n_1 wie n_2 Temperaturfunktionen sind) bisher nicht bekannt ist und dass eine genaue Bestimmung dieses Wertes sehr schwierig sein wird (vgl. unten § 8). Hieraus ergibt sich, dass heute jeder Versuch, eine genaue rationelle Temperaturformel für die Westonkette nach dem Schema (V) auf Seite 440 aufzustellen, als verfrüht anzusehen ist. Höchstens kann es sich um eine Annäherung handeln.

So hat denn auch v. Steinwehr[1]) bei der Berechnung von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ auf thermochemischem Wege richtig bemerkt, „dass $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ inbezug auf diesen Punkt unsicher bleibt".

Sieht man zunächst ab von dem Temperaturkoeffizienten der Vorgänge, welche sich im Amalgam abspielen, so lassen sich U_0, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$, $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$ wie folgt auf thermochemischem Wege berechnen:

Berechnung von U_0.

6. Die Neuberechnung dieses Wertes auf Grund neuer Versuche wurde vor kurzem von Ernst Cohen, Helderman und Moesveld ausgeführt[2]).

Sie fanden bei 18° C. ($T_0 = 291$)

$$U_0 = 47561 \text{ Grammkalorien.}$$

Berechnung von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$.

7. Wie oben auseinandergesetzt wurde, kann es sich heute nur um die thermochemische Berechnung von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ handeln, unter Ausschluss der Vorgänge, die sich beim Stromdurchgang im Amalgam abspielen, um den Wert von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ also, der sich auf die Vorgänge der Gleichung (VI) bezieht.

Bezeichnet man die Molekularwärme der Substanzen links vom Gleichheitszeichen mit c_1, die derjenigen, welche rechts davon stehen,

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914), speziell S. 252.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 96, 259 (1920).

mit c_2, so ist, wie wir sogleich nachweisen werden:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = c_1 - c_2 + \frac{{}^8/_3}{(m - {}^8/_3)^2} q' \frac{dm}{dT}. \qquad \text{(VIII)}$$

Hierin ist q' die fiktive (theoretische) Lösungswärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bei T_0.

Der Beweis für unsere Gleichung (VIII) lässt sich folgenderweise führen:

Da m in Gleichung (VI) eine Funktion der Temperatur ist, ist:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m + \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T \frac{dm}{dT}. \qquad \text{(IX)}$$

Hierin ist $\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T$ die Änderung der Wärmetönung, die bei konstanter Temperatur infolge einer Änderung vom m bei dem Vorgang:

$$CdSO_4 + \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3} CdSO_4 \cdot mH_2O = \frac{m}{m - {}^8/_3} CdSO \cdot {}^8/_3 H_2O \qquad \text{(VIa)}$$

eintritt; die Wärmetönung des Vorgangs:

$$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + Hg_2$$

ist unabhängig von m.

Um nunmehr $\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T$ festzustellen, ermitteln wir die Wärmetönung des von der Gleichung (VIa) dargestellten Vorganges, sowohl bei $m + dm$ $\left(\text{Wärmetönung } U + \frac{\partial U}{\partial m} dm\right)$, wie die, welche eintritt, wenn die Konzentration der gesättigten Lösung m beträgt (Wärmetönung U).

Bei der Konzentration $(m + dm)$ gilt:

$$CdSO_4 + \frac{{}^8/_3}{(m + dm) - {}^8/_3} CdSO_4 \cdot (m + dm) H_2O =$$

$$= \frac{m + dm}{(m + dm) - {}^8/_3} CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O.$$

Bei der Konzentration m dagegen:

$$CdSO_4 + \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3} CdSO_4 \cdot mH_2O = \frac{m}{m - {}^8/_3} CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O.$$

Bei einer Konzentrationsänderung dm tritt somit folgender Vorgang ein:

$$\frac{^8/_3}{(m+dm)-{^8/_3}} CdSO_4 \cdot (m+dm) H_2O - \frac{^8/_3}{m-{^8/_3}} CdSO_4 \cdot m H_2O =$$

$$= \frac{m+dm}{(m+dm)-{^8/_3}} CdSO_4 \cdot {^8/_3} H_2O - \frac{m}{m-{^8/_3}} CdSO_4 \cdot {^8/_3} H_2O.$$

Wir können hierfür schreiben:

$$\frac{^8/_3}{(m+dm)-{^8/_3}} CdSO_4 \cdot (m+dm) H_2O + \frac{^8/_3\, dm}{(m-{^8/_3})^2} CdSO_4 \cdot {^8/_3} H_2O =$$

$$= \frac{^8/_3}{m-{^8/_3}} CdSO_4 \cdot m H_2O.$$

Die Wärmetönung, welche diesen Vorgang begleitet, ist die fiktive Lösungswärme von $\frac{^8/_3\, dm}{(m-{^8/_3})^2}$ Molen $CdSO_4 \cdot {^8/_3} H_2O$, d. i. also:

$$\frac{^8/_3\, dm}{(m-{^8/_3})^2} q'.$$

Somit ist:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T dm = \frac{^8/_3\, dm}{(m-{^8/_3})^2} q',$$

also:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = \frac{^8/_3}{(m-{^8/_3})^2} q'.$$

Für unseren Vorgang VI gilt nach Kirchhoff:

$$\left[\left(\frac{dU}{dT}\right)_0\right]_m = c_1 - c_2.$$

Somit nach Gleichung (IX):

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = c_1 - c_2 + \frac{^8/_3}{(m-{^8/_3})^2} q' \frac{dm}{dT},$$

d. i. die Gleichung (VIII), die zu beweisen war.

8. Unsere Gleichung (VIII), die bereits vor vier Jahren von Kruisheer abgeleitet wurde, ist nichts anderes als die vor kurzem[1]) von v. Steinwehr für $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ aufgestellte[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 1 (1920), letzte Gleichung auf Seite 23 daselbst.

[2]) Bezeichnen wir nämlich, mit v. Steinwehr, durch s_s, s_L und s_w die spez. Wärmen von $CdSO_4 \cdot {^8/_3} H_2O$, der Lösung ($CdSO_4 \cdot m H_2O$, bzw. des Wassers, die Molekulargewichte der betreffenden Stoffe mit μ, den Kristallwassergehalt des Hydrats mit

Derselbe glaubte in seiner ersten Arbeit[1]) „Über die theoretische Lösungswärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ und die E.K. des Westonschen Normalelements", in der er indes zu einer nicht ganz richtigen Gleichung gelangte, welche er in seiner späteren Abhandlung verbesserte, mittels dieses Wertes eine Wahl treffen zu können zwischen den von Jaeger und Wachsmuth und den von Wolff gegebenen Temperaturformeln der Westonkette, wobei er zu dem Schlusse gelangte, dass erstere den Tatbestand besser beschreibe als letztere.

Berechnet man nämlich $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ für $T_0 = 18^\circ$ C. unter Heranziehung der von v. Steinwehr selbst ermittelten thermochemischen Daten sowie von denen Holsboers, so liefert Gleichung (VIII) bzw. (VIIIa)

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = 18{\cdot}64 \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}. \tag{a}$$

Andererseits liefert die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = -nF\eta \frac{d^2E}{dT^2}$$

(hierin ist n die Valenz des Kadmiums, $F = 96494$ Coulombs, $\eta = 0{\cdot}2389$, somit $nF\eta = 46105$).

Benutzt man als Temperaturformel der Westonkette die von Jaeger und Wachsmuth

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}000038\,(t-20) - 0{\cdot}00000065\,(t-20)^2$$

so findet man ($E_{20} = 1{\cdot}01837$ setzend):

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = +\,17{\cdot}44 \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}, \tag{b}$$

während unter Zugrundelegung der Wolffschen Temperaturformel:

$c = {}^8/_3$), und überlegen wir ferner, dass

$$\frac{c}{m-c}\, CdSO_4 \cdot mH_2O = \frac{c}{m-c}\, CdSO_4 \cdot cH_2O + cH_2O$$
$$= \frac{c}{m-c}\,[CdSO_4 \cdot cH_2O + (m-c)\,H_2O],$$

so nimmt unsere Gleichung (VIII) folgende Form an:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = (s \cdot \mu)_{Cd} + (s \cdot \mu)_{Hg_2SO_4} - 2\,(s \cdot \mu)_{Hg} - \frac{m}{m-c}(s \cdot \mu)_s$$
$$+ \frac{c}{m-c}[(m-c)\,\mu_w + \mu_s]\,s_L + \frac{c}{(m-c)^2}\,q'\,\frac{dm}{dT} \cdots \tag{VIIIa}$$

das ist die von v. Steinwehr aufgestellte Gleichung.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).

$$E_t = E_{20} - 0.0000406\,(t-20) - 0.00000095\,(t-20)^2 + 0.0000001\,(t-20)^3,$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = +27.10\,\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}. \qquad \text{(c)}$$

Da (a) besser mit (b) übereinstimmt als mit (c), zieht v. Steinwehr den Schluss, dass die Temperaturformel von Jaeger und Wachsmuth den Tatbestand besser beschreibt als die von Wolff.

Dass dieser Schluss nicht richtig ist, werden wir später (§ 34) sehen. An dieser Stelle sei indes nochmals daran erinnert, dass wir den auf thermochemischem Wege abgeleiteten Wert von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ nicht genau kennen, so lange die thermischen Vorgänge im Kadmiumamalgam (vgl. § 4), welche sich beim Entziehen eines Grammatoms *Cd* abspielen, nicht bekannt sind. Man könnte zwar auf elektrischem Wege den Temperaturkoeffizienten jener Wärmetönung ermitteln durch Anwendung der Temperaturformel, die sowohl von Hulett wie von Getman für die E.K. der Kette:

Cd	Kadmiumsulfatlösung beliebiger Konzentration	*Cd*-Amalgam 8 Gewichtsprozent

gefunden wurde[1]). Dabei würde die Tatsache, ob man eine derartige Kette mit α-, β- bzw. γ-Kadmium als negativen Pol benützte, eine Rolle nicht spielen, falls man bei der Berechnung des betreffenden Temperaturkoeffizienten der Wärmetönung des Vorganges:

$$Cd + Hg_2SO_4 + {}^8/_3 H_2O = 2Hg + CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$$

nur die spez. Wärme des α-, β- bzw. die des γ-Kadmiums verwendete. Dies ist nun bisher nicht möglich, da die betreffenden spez. Wärmen noch nicht ermittelt sind.

Ausserdem aber könnte man dem Werte von $\frac{d^2E}{dT^2}$, der sich aus der soeben genannten Temperaturformel von Hulett-Getman ergibt, einen Wert doch nicht beilegen, da die Reproduzierbarkeit der Hulettschen Ketten nur 0.5 Millivolt beträgt. Dieses hat zur Folge, dass man die Bestimmungen der E.K. dieser Ketten (mit α-, β- bzw. γ-Kadmium) mit genügender Genauigkeit mittels einer linearen Gleichung darstellen kann, ohne dass sich aus dieser Tatsache erweisen lässt, dass der Koeffizient von t^2 in den drei Fällen, es sei Null, es sei für die drei Arten von Ketten gleich gross ist. Die Bedeutung

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1806 (1917).

dieser Tatsachen leuchtet sofort ein, falls man überlegt, dass, wenn dieser Koeffizient von der Ordnung 1 Millionstel wäre [ein Wert der ungefähr übereinstimmt mit dem Koeffizienten des quadratischen Terms in der Temperaturformel der Westonkette (nach Jaeger und Wachsmuth, vgl. § 8) der aber etwa 50% von dem der Wolffschen Formel verschieden ist, ungeachtet der so viel weiter gehenden Reproduzierbarkeit der Westonkette] dies zu einer Differenz des auf thermochemischem Wege berechneten Temperaturkoeffizienten der chemischen Energie der Westonkette von nicht weniger als 13 $\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}$ auf einem Gesamtbetrag von 23 $\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}$ führen würde.

Da wir ausserdem aber die Richtigkeit der von v. Steinwehr benutzten Holsboerschen Werte für die spez. Wärme von

$$CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O \text{ und } Hg_2SO_4,$$

sowie die der hier eine Rolle spielenden, bei 18° C. gesättigten Kadmiumsulfatlösung, bezweifelten, haben wir diese Werte selbst bestimmt, nachdem wir geeignete Verfahren dafür ausgearbeitet hatten. Die Resultate, welche sich auf die spez. Wärme der Kadmiumsulfatlösung beziehen, haben wir bereits früher mitgeteilt[1]). Die, welche die spez. Wärmen der genannten festen Salze betreffen, wollen wir nunmehr erörtern, wobei wir bemerken, dass wir gleichfalls das $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben, mit Hinsicht auf eine spätere Behandlung der Clarkschen Kette.

9. Bevor wir unsere Versuche über die spez. Wärme der Salze, die in den Normalelementen eine Rolle spielen, beschreiben, sei zunächst eine Besprechung der bereits vorhandenen Bestimmungen nach dieser Richtung vorausgeschickt. Über die spez. Wärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ lag nur eine Arbeit [von Holsboer[2])] vor, über die des $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ neben älteren Arbeiten von Pape[3]) und von Kopp[4]), neuere von Fittig[5]) und Schottky[6]), während das Hg_2SO_4 gleichfalls von letzterem untersucht wurde[7]).

Die Versuche Holsboers waren mit so primitiven Mitteln und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).
[3]) Pogg. Ann. **120**, 374 (1863).
[4]) Lieb. Ann. Suppl. III (1864/65). Speziell S. 113.
[5]) Dissertation Göttingen (1900).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 415 (1908).
[7]) Physik. Zeitschr. **10**, 634 (1909).

unter so wenig Fürsorge ausgeführt worden, dass wir dieselben ohne weiteres ausschalten können.

Aber auch die für $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ vorliegenden Daten fordern in hohem Masse die Kritik heraus. Obwohl dieses Salz sich bequem in reinem Zustande herstellen lässt, arbeitete Schottky mit einem Material, das $5{\cdot}28 H_2O$ enthielt und das demnach vielleicht aus einem Gemenge von $ZnSO_4 \cdot H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ bestand. Aus den mit diesem Material erhaltenen Ergebnissen wurde nun „unter der wahrscheinlichen Voraussetzung[1]), dass bei Zimmertemperatur das 2. bis 7. Wassermolekül gleiche Wärmekapazität besitzen und unter der Annahme, dass die Molekularwärme von $ZnSO_4 \cdot H_2O$ den Wert 36 hat, die Molekularwärme 100·1 berechnet. Sie erschien nicht vereinbar mit der früher ermittelten Zahl 88·3“.

Mit diesen letzten Worten können wir uns einverstanden erklären, und es liegt wohl auf der Hand zu glauben, dass obengenannte „Annahme“ und „Voraussetzung“ nicht gerechtfertigt sind. Schottky[2]) selbst fand übrigens, wie auch Fittig[3]), dass diese Voraussetzung nur bei grober Annäherung Gültigkeit besitzt.

Wie weit die Angaben über die spez. Wärme des $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ auseinandergehen[4]), zeigt folgende, der Arbeit Schottkys entnommene Tabelle 1.

Tabelle 1.
Molekularwärme des $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Temperatur-intervall	Molekular-wärme	Autor
0—20	88·3	Schottky
0—20	89·97	Fittig
18—22	94·1	Pape
15—30	99·7	Kopp
1—34	100·1	Schottky

Wir wollen uns nunmehr unseren Versuchen zuwenden, die sich mit der Bestimmung der (wahren) spezifischen Wärme der genannten Salze befassen.

[1]) Der Spaltdruck rührt von uns her. C, K und M.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 428 (1908).

[3]) Dissertation, Göttingen (1900).

[4]) Vgl. die ausführliche Diskussion des vorhandenen Materials bei C. I. Kruisheer, Dissertation, Utrecht (1916).

Die benutzten Stoffe.

11. Falls es sich darum handelt, physikalische Konstanten von Stoffen zu ermitteln, ist es wohl in erster Linie nötig, sich von der Reinheit der betreffenden Substanzen zu überzeugen. Dies ist nun bisher seitens früherer Autoren wohl nicht genügend beachtet bei der Bestimmung der spez. Wärme der Salze um die es sich hier handelt; wir weisen in dieser Richtung auf die oben besprochenen Untersuchungen Schottkys (vgl. S. 449).

a) Merkurosulfat.

12. Obwohl nach Cohen und Sinniges[1]) Erfahrungen sich ein einziges Mal im Handel reines Merkurosulfat findet, enthält die Literatur keine einzige vollkommen sichere Darstellungsweise dieses Salzes, und dementsprechend können viele Handelspräparate, die mit dem Namen „rein" bezeichnet werden, auf diesen Namen keinen Anspruch machen[2]). Das zur Verwendung in Normalelementen auf elektrolytischem[3]) Wege hergestellte Präparat enthält eine grössere Menge freies Quecksilber; dies bietet gewisse Vorteile. Auch kristallisiertes Merkurosulfat, das wir uns nach v. Steinwehrs Vorschrift[4]) herstellten, enthielt mehr als 20% SO_4. (Theoretisch 19·32%). Das Verfahren Varets[5]), der mitteilt, er habe ein Salz mit einem Gehalt von 19·16% SO_4 hergestellt (theoretisch 19·32% nach den Atomgewichten 1916) führte ebenfalls nicht zum Ziele.

13. Wir stellten es uns demnach zur Aufgabe, ein Verfahren ausfindig zu machen, das ein reines Salz zu liefern imstande ist. Nach längerem vergeblichen Suchen[6]) (es wurden stets Präparate erhalten mit zu hohem SO_4-Gehalt) ergab sich, dass sich nach dem folgenden Verfahren ein tadelloses Salz herstellen lässt. Man löst mehrere Kilo Quecksilber, das vorher durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure und darauf folgender Destillation nach dem von Hulett und Minchin beschriebenen Verfahren[7]) gereinigt war in reinster Salpetersäure (1 : 2) bei etwa 70° C. auf, und lässt etwas überschüssiges Quecksilber mit der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 522 (1909).

[2]) Ein mit dem Namen puriss. bezeichnetes Kahlbaumsches Präparat, das wir analysierten, enthielt 19·90 statt 19·32% SO_4.

[3]) Bull. Bureau of Standards **4**, no. 1. Reprint no. 70, S. 15.

[4]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **25**, 205 (1905).

[5]) Ann. d. Chim. et de Phys. (1) **8**, 117 (1896).

[6]) Einzelheiten sind beschrieben von C. I. Kruisheer, Dissertation, Utrecht (1916).

[7]) Physik. Rev. **21**, 308 (1905).

Lösung in Berührung. Das so erhaltene $HgNO_3 \cdot 2H_2O$ befreit man durch Absaugen möglichst von seiner Mutterlauge. Sodann lösten wir dieses Salz in Portionen von je 250 g in 1 l Salpetersäure (1 : 5) und 10 l Wasser und setzten dieser Lösung unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen eine Glaubersalzlösung zu. Dieselbe enthielt 360 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ auf 3 l Wasser. Den gebildeten Niederschlag saugt man scharf ab, behandelt denselben mehrere Male mit Salpetersäure (1 : 30), schüttelt längere Zeit auf der Schüttelmaschine[1]) mit dieser Säurelösung, die man jedesmal durch Absaugen entfernt und durch neue ersetzt. Schliesslich wird das Präparat mehrere Male mit absolutem Alkohol auf der Maschine geschüttelt, sodann mit völlig trocknem Äther. Das Präparat trockneten wir im Vakuumexsikkator und hoben es im Dunkeln auf.

14. Die Analyse dieses Salzes führten wir folgenderweise aus: Man bringt etwa 1 g des Salzes in reinster, verdünnter Salpetersäure zur Lösung, raucht dreimal mit konzentrierter Salzsäure ab und verdünnt auf 200 ccm. Zu dieser Lösung wird in der Siedehitze tropfenweise eine siedende $BaCl_2$-Lösung gegeben, bis ein Niederschlag sich nicht mehr bildet. Am nächsten Tage filtriert man das $BaSO_4$ im Goochschen Tigel ab, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, glüht und wägt. Eventuell okkludiertes $BaCl_2$ ermittelten wir nach dem Verfahren von Hulett und Duschak[2]). Herr Dr. W. van Heteren, Chefchemiker der hiesigen Reichsmünze, war so liebenswürdig die nötigen Bestimmungen nach dem Mulder-Stas-Gay-Lussacschen Verfahren für uns auszuführen. So wurde gefunden:

Erste Analyse: Gew. Merkurosulfat 1·2001 g,
Gew. $BaSO_4 + BaCl_2$ 0·5678 g,
Gew. des okkludierten $BaCl_2$ 0·0003 g,
SO_4-Gehalt 19·46 %.

Zweite Analyse: Gew. Merkurosulfat 1·2028 g,
Gew. $BaSO_4 + BaCl_2$ 0·5679 g,
Gew. des okkludierten $BaCl_2$ 0·0006 g,
SO_4-Gehalt 19·41 %.

Mittel: SO_4-Gehalt = 19·43 % (Theorie 19·32 %).

Salpetersäure liess sich in unserem Präparat nicht nachweisen (Brucinreaktion).

---

[1]) Infolge der äusserst feinen Verteilung der Substanz und der durch diese erzeugte Adsorption war es nicht möglich durch Auswaschen ohne weiteres die Mutterlauge zu entfernen.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 40, 196 (1904).

b) **Kadmiumsulfat** ($CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$).

15. Wir verwendeten ein Kahlbaumsches Präparat („zur Arsenbestimmung"), das nach früheren Untersuchungen in unserem Laboratorium rein war. Zur Darstellung eines Salzes, das den richtigen Kristallwassergehalt hatte, verrieben wir das feingepulverte Salz zunächst mit etwas Wasser, saugten auf einem Buchnerschen Trichter ab, wuschen mit trocknem Äther und trockneten das Salz zwischen Filtrierpapier an der Luft. Die Analyse wurde in der von Cohen, Helderman und Moesveld[1]) beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Zwei Versuche ergaben für den Kristallwassergehalt 2·66 Mole (Theorie 2·66).

c) **Zinksulfat** ($ZnSO_4 \cdot 7\, H_2O$).

16. Ein Handelspräparat wurde mehrere Male aus Wasser umkristallisiert. Übrigens wurde es ganz in derselben Weise wie das Kadmiumsulfat vorbereitet. Auch die Analyse wurde in der nämlichen Weise, wie beim Kadmiumsulfat ausgeführt. Wir fanden in zwei Versuchen: $ZnSO_4 \cdot 7{\cdot}018\, H_2O$ bzw. $ZnSO_4 \cdot 7{\cdot}013\, H_2O$.

d) **Quecksilber.**

17. Dieses war zunächst (in feinen Tropfen) mit verdünnter Salpetersäure behandelt, sodann zweimal unter vermindertem Drucke nach dem von Hulett und Minchin[2]) beschriebenen Verfahren destilliert worden.

Das Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Salzen.

A. Prinzip des Verfahrens.

18. Wir brachten die bekannte Mischungsmethode zur Anwendung, sorgten indes dafür, und darin liegt der Vorteil des von uns verwendeten Verfahrens gegen die bisher benutzten Methoden, dass das zu untersuchende Salz, welches allseitig von Quecksilber umgeben war, seine Wärme möglichst schnell und vollständig an das Kalorimeterwasser abgeben konnte.

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **96**, 259 (1920).

[2]) Physik. Rev. **21**, 388 (1905).

B. Die Apparate (vgl. Fig. 1).

1. Das Kalorimeter.

19. Das Kalorimeter *A* (Inhalt etwa 1·2 l) war aus einem Stück Kupferblech geklopft; man umgeht in dieser Weise unnötige Unsicherheiten bei der Berechnung des Wasserwertes, die infolge des Vorhandenseins von unbekannten Mengen fremder Metalle entstehen würden. Das Kalorimeter wurde stets mit der gleichen Menge Wasser beschickt. Die Rührung erfolgt mittelst einer Schraube von Archimedes (*m*), die aus Messing gefertigt war. Dieselbe wurde mittelst eines Heissluftmotors getrieben. Obwohl die Rührung eine sehr starke war, war die dabei erzeugte Wärme gering. Die Rührgeschwindigkeit wurde während der Versuche mehrmals bestimmt; sie änderte sich niemals mehr als um einige Prozente.

Auf dem Boden von *A* befindet sich ein kleiner Messingkorb (*k*), der den Glasballon (*E*), in welchem sich das zu untersuchende Salz befindet, aufnimmt. Der Korb wird mittelst eines Hakens (*h*) festgehalten. Rührer und Thermometer sind in der Figur durch gestrichelte Linien angegeben, da dieselben sich nicht in der Fläche der Zeichnung befinden (hinter dem Körbchen *k*). Das Kalorimeter ist gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung isoliert aufgestellt in dem Kupferzylinder *G*. Ersteres steht auf den scharfen Rändern der Glasstreifen *g*, welche in dem Holzblock *V* eingelassen sind.

Der Zylinder *G* befindet sich in einem etwa 30 l fassenden Thermostaten *C*. *G* ist oben mittelst eines Deckels *d* verschlossen; derselbe ist aus Zink gefertigt und kann auf den breiten Rand von *G* mittelst acht Schrauben festgeschraubt werden. Durch Anwendung eines breiten Gummiringes wird ein wasserdichter Verschluss erzielt. Während des Versuchs befindet *C* sich ganz unter Wasser; nur die drei Tuben 2, 3 und 1, welche den Rührer, das Thermometer bzw. den zu untersuchenden Stoff durchlassen, ragen über den Wasserspiegel heraus. [Die zwei gestrichelten Tuben (2) und (3) befinden sich hinter dem weiteren Rohr (1)].

Die Temperatur des Thermostaten *C*, in welchem sich ein in $^1/_{100}$ Grad geteiltes Beckmannthermometer befindet, liess sich innerhalb weniger $^1/_{1000}$ Grad konstant halten durch Verwendung eines Ostwaldschen Toluolregulators, dessen Reservoir etwa 500 ccm fasste. Das Wasser des Thermostaten wurde mittelst eines Rührers (*n*) in Bewegung gehalten, der von einem Heissluftmotor getrieben wurde.

Der Thermostat war von einer Filzbekleidung umgeben und oben

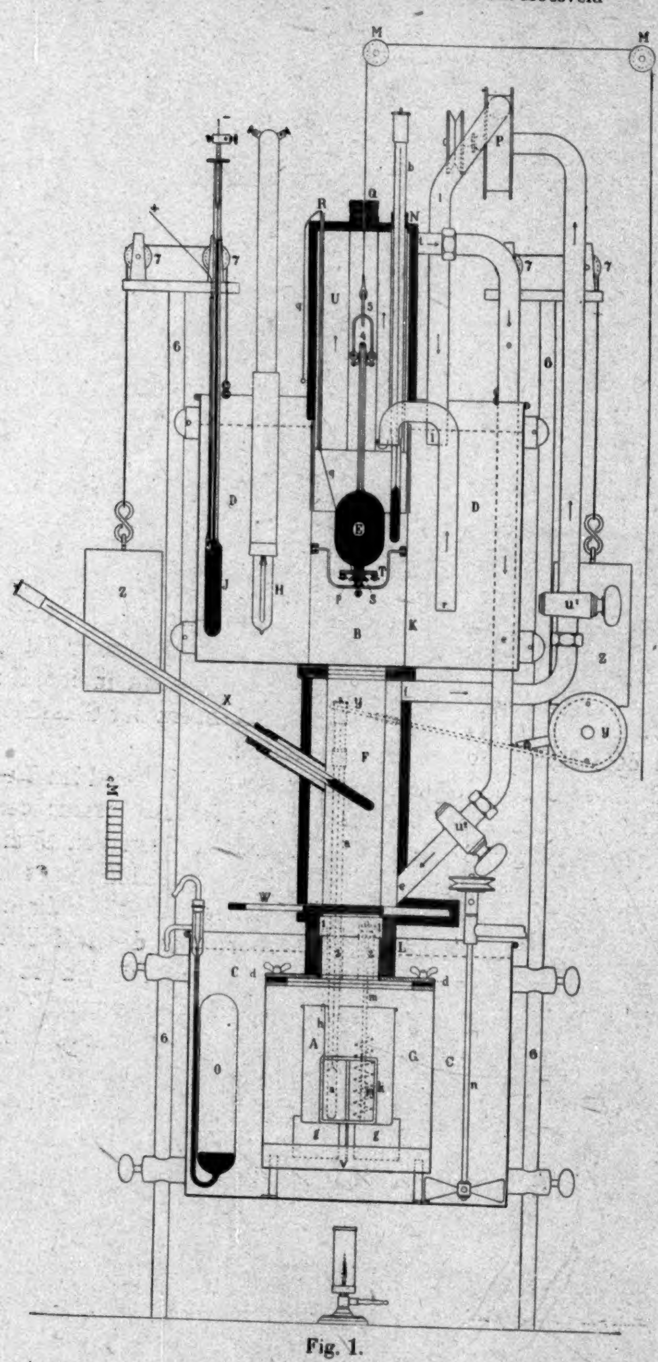


Fig. 1.

mit einem Deckel aus Aeternit bedeckt. Da es sich darum handelte, das Kalorimeter auf etwa 18° C. zu halten, war in dem Thermostaten eine (nicht gezeichnete) Wasserkühlung vorhanden; durch Einschalten einer Vorrichtung mit konstantem Niveau war die Durchflussgeschwindigkeit des städtischen Leitungswassers (Temp. etwa 11° C.) eine konstante.

2. Das Kalorifer.

20. Die grösste Schwierigkeit bei der Bestimmung spez. Wärmen von Salzen ist, wie oben bereits angedeutet wurde, deren äusserst geringe Wärmeleitfähigkeit. Durch Verwendung folgender Vorrichtungen wurde diese Schwierigkeit möglichst behoben.

Wir brachten die zu untersuchende Substanz in den Glasballon *E*, der sich mittelst eines Glasstopfens *S* verschliessen lässt. Eine kupferne Montur *T* hält *S* an Ort und Stelle. Nach dem Füllen wurde die Glaskugel evakuiert[1]). Sodann lässt man unter Benutzung eines Dreiweghahns reines Quecksilber in die Kugel treten, das den Raum zwischen den Salzteilchen sowie zwischen diesen und der Wand der Kugel völlig ausfüllt. Nachdem *S* und die Montur wieder an ihre Stelle gebracht sind, ist das Kalorifer fertig zum Versuch.

3. Die Erwärmungsvorrichtung.

21. Mittelst der Montur 4 hängt man das Kalorifer nunmehr in dem Raume *B* auf, der sich in dem Kupferzylinder *K* befindet. Dieser ist in den Thermostaten *D* eingebaut. Das Kalorifer hängt an dem Haken *S*, welcher das Ende einer Schnur bildet, die über die Scheiben *M* läuft. Diese sind an einem Gestell, welches von *D* getragen wird, angebracht. In dieser Weise lässt sich die Glaskugel bequem auf und ab bewegen. Der Haken *S* war so konstruiert, dass derselbe, wenn *E* in *k* angelangt war, sich aus der Montur 4 löste, so dass dieselbe dann wieder in die Höhe gezogen werden konnte. Da das Gewicht des gefüllten Ballons mehrere Kilo betrug, unterstützten wir denselben vorsichtshalber durch die kleine Plattform *p*, die sich mittelst der Schnur *q* entfernen liess, wenn der Ballon in das Kalorimeter hinabgelassen werden sollte.

Der obere bzw. untere Verschluss des Raumes *B* war mit besonderer Sorgfalt konstruiert, da sich herausstellte, dass derselbe leicht

---

[1]) Bei den untersuchten kristallwasserhaltigen Salzen evakuierten wir mit der Wasserstrahlluftpumpe. Ein Verlust an Kristallwasser trat dabei nicht ein.

zu Unregelmässigkeiten in der in *B* herrschenden Temperatur Anlass geben konnte. Zur Vermeidung derselben war über *B* ein Turm (*U*) aus Kupfer angebracht, der auf *K* anschloss. Dieser Turm hatte drei Tuben *Q*, *N* bzw. *R*, welche die Schnur des Kalorifers *E*, das Thermometer *C* und die Schnur *q* durchliessen. Diese Röhren wurden umspült von Wasser, welches bei *r* aus dem Thermostaten *D* gepumpt wurde und den Turm bei *t* verliess. In den Röhren *Q*, *N* und *R* herrschte demzufolge dieselbe Temperatur wie in *B*; in dieser Weise liess sich ein Fehler durch eventuell eintretende Luft praktisch eliminieren.

Da bei dem Versuch *E* in das Kalorimeter *A* gebracht werden musste, war dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur des Kalorifers sich dabei nicht änderte. Dies wurde auf folgendem Wege erreicht: *F* ist ein Kupferzylinder, der von Wasser umspült wird. Dieses wird bei *t* aus *U* gepumpt und nachdem es bei *e* in *F* getreten ist, bei *f* wieder entfernt. Nachdem das Wasser die von einem Elektromotor getriebene Zentrifugalpumpe *P* durchströmt hat, tritt es bei *l* wieder in den Thermostaten *D*. Sowohl *U* und *T* wie deren Verbindungsrohre waren mit einer starken Schicht Filz umwickelt. Die Verbindung zwischen *F* und dem Thermostaten *D* wurde von einem Kautschukring gebildet.

Auf der unteren Seite war *F* von dem Kalorimeterraum durch den Schieber *W* getrennt. Dieser war aus Hartgummi gefertigt zur Vermeidung einer Wärmeleitung. Auch die Verbindung mit dem unteren Teil *L* des Apparates war aus Hartgummi gefertigt; *L* ruhte unter dem Wasserniveau des Thermostaten auf dem Deckel *d*.

Es stellte sich heraus, dass die Temperatur des Raumes *G* auf den unteren Teil von *F* dennoch Einfluss ausübte, wenn auch in sehr geringem Masse. Da derselbe indes völlig konstant war, trat bei der Messung der zu untersuchenden Wärmeeffekte eine Störung nicht auf. Der Thermostat *D* wurde auf elektrischem Wege geheizt und reguliert. Wir benutzten dabei die bereits früher[1]) ausführlich beschriebenen Vorrichtungen, die uns instand setzten, die Temperatur innerhalb weniger Tausendstel Grad konstant zu halten. Die Temperaturschwankungen in *B* betragen nicht mehr als $^1/_{1000}$ Grad, wie sich beim Studium des Beckmannthermometers *b* ergab. Indem man dasselbe höher bzw. tiefer stellte, liess sich die Temperatur in allen Schichten von *B* messen. Die Temperaturdifferenz zwischen verschiedenen Stellen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919). Speziell § 48.

waren niemals grösser als $^1/_{1000}$ Grad, ungeachtet der Tatsache, dass, wie bereits bemerkt, die Temperatur von X etwas tiefer war.

Bei genügend langer Vorerwärmung durfte somit die von b angezeigte Temperatur als identisch mit der von E betrachtet werden.

Mittelst der über die Schnurscheiben 7 laufenden Schnüre, an denen die Gewichte Z hängen, war es möglich den ganzen Thermostaten D nebst Inhalt den Stangen 6 entlang aufwärts zu bewegen. Hierdurch war es möglich, den Körper F zu entfernen, falls der Kalorimeterraum bei der Vorbereitung des Versuchs geöffnet werden musste.

4. Thermometrie.

22. Wir beabsichtigten ursprünglich die Temperaturen bei den Versuchen auf elektrischem Wege zu messen, mussten indes davon absehen, da es uns infolge der Weltereignisse nicht möglich war, die hierzu erforderlichen Apparate zu beschaffen. Wir glaubten aber dennoch, genaue Resultate erhalten zu können, da uns ein sehr sorgfältig studiertes in $^1/_{500}$ Grad geteiltes Beckmannthermometer zur Verfügung stand, welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt untersucht und bereits mit gutem Erfolg zu anderen Zwecken in unserem Laboratorium benutzt worden war. Dieses, von der Firma Dr. Siebert und Kühn in Kassel angefertigte Instrument (P. T. R. Nr. 63671) hatte bei 22 cm Skalenlänge einen Messbereich von 1 Grad. Mittelst einer Lupe liessen sich Temperaturänderungen von 0·0002 genügend genau schätzen. Indes waren die Korrektionen für Gradwert und Kaliber seitens der P. T. R. nur mit einer Genauigkeit von 0°001 angegeben. Die Grenze der erreichten Genauigkeit ist auf etwa 0°0005 zu setzen. Im allgemeinen liegt dieser Wert innerhalb der Versuchsfehler.

Aus Fig. 1 ist zu ersehen, in welcher Weise das Thermometer fortwährend geklopft wurde. Da sich dies, infolge der Aufstellung im Apparat, nicht von oben her tun liess, brachten wir auf dem Thermometer ein Joch aus Kupfer an, auf welches ein gabelförmiger Hammer vertikal klopfte. Dieser Hammer wurde mittelst des Rades y in Tätigkeit gehalten, dessen Stacheln den Hebel des Hammers in Bewegung setzten.

Über das Thermometer b sei folgendes bemerkt: Es war dies ein Beckmannsches Instrument, in 0·01 Grad geteilt. $^1/_{1000}$ Grad liess sich schätzen. Auch dieses Thermometer (P. T. R. 59496) war seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf Gradwert und Kaliber untersucht worden.

5. Wage und Gewichte.

23. Beim Wägen der Kalorimeterflüssigkeit sowie der zu untersuchenden Stoffe benutzten wir eine Wage von Beckers Sons-Rotterdam. Bei einer Belastung von 1 Kilo betrug die Genauigkeit etwa 0·01 g. Die Gewichte waren nach dem von Th. W. Richards[1]) beschriebenen Verfahren geeicht.

C. Gang der Versuche.

24. Nachdem *F* und *d* entfernt sind, wird in das Kalorimeter *A* eine bestimmte Wassermenge eingewogen. Man bringt *A* in *G*, verschraubt *d* und füllt den Thermostaten *C* weiter mit Wasser an. Sodann bringt man das vorbereitete Kalorifer in den Raum *B*, setzt die Zentrifugalpumpe in Gang und überlässt das Kalorifer während 24 Stunden sich selbst. Speziell dazu ausgeführte Versuche hatten nämlich ergeben, dass diese Zeit mehr als genügend ist um *E* nebst Inhalt auf die Temperatur des Raumes *B* zu bringen. Der Apparat, welcher somit auch des Nachts im Gange blieb, funktionierte vorzüglich. Nunmehr kann der eigentliche Versuch einen Anfang nehmen.

Man notiert während etwa 30 Minuten den Gang des Thermometers *a* und kontrolliert (wie auch während der späteren Teile der Versuche) die Konstanz der Rührgeschwindigkeit, die Temperatur von *b* und die der Thermostaten. Sodann zieht man den Schieber *W* fort, und lässt *E* (nach Entfernen von *p*) in das Kalorimeter herab. Ist *E* dort angelangt, so löst sich der Haken 4 von selbst, so dass man die Schnur wieder in die Höhe ziehen kann. Man schliesst *W*. Diese Manipulationen erfordern kaum $^1/_2$ Minute.

Jede Minute liest man die Temperatur von *a* ab, bis die Abnahme, die nach dem Erreichen des Maximums eintritt, einen konstanten Wert zeigt (und, dem Newtonschen Gesetze entsprechend, geringer wird). Man darf dann annehmen, dass der Wärmeaustausch zwischen *E* und dem Kalorimeter sein Ende erreicht hat.

Die Geschwindigkeit, mit der dieser Punkt erreicht wird, hängt in hohem Grade von der Menge Quecksilber ab, die man dem Salze in *E* zugesetzt hat. Während z. B. eine gewisse Menge $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, der man 400 g Quecksilber zugesetzt hatte, nicht weniger als 1 Stunde und 36 Minuten brauchte um eine Temperaturerhöhung von 5 Grad zu erfahren, verlief c. p. der Vorgang in 26 Minuten als wir dem Salze

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 605 (1900).

1000 g Quecksilber beimischten. Bei den definitiven Versuchen war die zugesetzte Menge desselben so gross, dass der Wärmeaustausch innerhalb 30 Minuten verlief.

Zur Feststellung des Nachganges wurde dann während einer halben Stunde die Temperaturabnahme des Kalorimeters jede 5 Minuten festgestellt.

D. Berechnung der Versuche.

25. Ist W der Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt, τ die Temperaturzunahme, die dieses System beim Eintauchen des Kalorifers erfährt, τ' die dabei stattfindende Temperaturabnahme des Kalorifers, so berechnet sich der Wasserwert des letzteren (X) zu

$$X = \frac{\tau}{\tau'} W.$$

Berechnung von W. Dieser Wasserwert, der sich aus dem des Kalorimeters (Gew. des Kupfers 555·8 g) inkl. dem darin vorhandenen Wasser, dem Rührer und Körbchen (Messing 133·6 g) sowie dem Thermometer zusammensetzt, war in allen Versuchen der nämliche, da stets 1112·82 g Wasser zur Verwendung kam.

Setzen wir die spez. Wärme des Wassers bei 20° C. gleich 0·9992, die von Kupfer = 0·0921, von Messing 0·0895, und berechnen wir den Wasserwert des eingetauchten Teiles unseres Thermometers nach dem üblichen Verfahren[1]) (derselbe ergab sich zu 4·38), so ist der Gesamtwasserwert $W = 1179{\cdot}41$.

Diese Zahl bleibt immerhin etwas unsicher infolge der Tatsache, dass die benutzten spez. Wärmen nicht mit grosser Genauigkeit bekannt sind und man auch nicht mit völliger Sicherheit weiss, ob alle in Rechnung gezogenen Teile der Temperatur folgen.

Wir haben später die spez. Wärme eines der hier untersuchten Salze (die des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$) nach einer genaueren, adiabatischen, elektrischen Methode festgestellt, wobei sich ergab, dass die Übereinstimmung eine sehr befriedigende ist.

Berechnung von τ. Wir benutzten dabei die bekannte Regnault-Pfaundlersche Gleichung, die auf dem Newtonschen Strahlungsgesetz fusst. Dass dieses Gesetz für unser System gültig war, liess sich von vornherein erwarten, da das Kalorimeter von einem Thermostaten umgeben war, dessen Temperatur innerhalb weniger Tausendstel Grade konstant blieb. Auch der Versuch zeigte, dass den

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chem. Messungen, 3. Aufl., Leipzig 1910, S. 300.

betreffenden Anforderungen genüge geleistet wurde, da c. p. die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme stets dem Überschuss über die Temperatur des thermischen Gleichgewichts proportional war.

Die Formel lautet bekanntlich:

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t}\left(\Sigma + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} - nt\right).$$

Wir verteilten die Versuchszeit in drei Perioden:

a) Vorperiode bis zu dem Moment, in welchem das Kalorifer in das Kalorimeter eingetaucht wird;

b) Hauptperiode, die die Zeit des Wärmeaustausches umfasst. Diese gilt bis zu dem Augenblick, in dem der Wärmeaustausch völlig beendet ist;

c) Nachperiode. Diese umfasst die Zeit der regelmässigen Temperaturabnahme.

Es ist dann:

n die Anzahl Minuten der Hauptperiode;

Θ_0 die Temperatur des Kalorimeters zu Beginn der Hauptperiode;

Θ_n die Temperatur am Ende der Hauptperiode;

$\Sigma = \Theta_1 + \Theta_2 + \ldots \Theta_{n-1}$, worin Θ_1, Θ_2 usw. die Temperaturen darstellen, die man nach 1, 2, 3... Min. abliest;

v die mittlere Temperaturabnahme pro Minute in der Vorperiode;

v' die nämliche Grösse während der Nachperiode;

t die mittlere Temperatur während der Vorperiode;

t' die mittlere Temperatur während der Nachperiode.

Sämtliche Temperaturen sind zu korrigieren für Kaliber und Gradwert des Thermometers. Durch Addition von C zu der Differenz von Θ_n und Θ_0 erhält man schliesslich die gesuchte Temperaturzunahme τ.

Berechnung von τ'. Zunächst wurde die Differenz zwischen den Angaben der Thermometer a und b festgestellt. Nennen wir die Anfangstemperatur des Kalorifers abgelesen auf b und mittels genannter Differenz auf a umgerechnet, T, so brachten wir als Temperaturabnahme des Kalorifers in Rechnung die Differenz zwischen T und dem theoretischen Maximum der Temperatur des Kalorimeters, d. h. dem Maximum, das mittels obiger Korrektionsformel berechnet war. Auch T war selbstverständlich korrigiert für Gradwert und Kaliber des betreffenden Thermometers.

Beispiel. Wir geben hier die Daten für einen der Versuche mit $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$. Das Kalorifer enthielt 899·11 g dieses Salzes sowie 1040·49 g Quecksilber. Es war während etwa 24 Stunden auf konstanter Temperatur geblieben. Wir beobachteten zunächst während mehrerer Stunden die Temperaturen der beiden Thermostaten, die des Raumes B (Thermometer b), sowie die Geschwindigkeit des Rührers m)

Tabelle 2.

Zeit	Thermostat C	Thermostat D	Thermometer b	Rührgeschwindigkeit
7 Uhr 45 Min.	2·354	5·034	5·620	48·4
9 „ 05 „	2·352	5·030	5·618	49
12 „ 10 „	2·350	5·039	5·619	50·2

Nunmehr wurde während 55 Minuten die Temperatur von a beobachtet, und nachdem festgestellt war, dass der Gang derselben sehr regelmässig war, wurde zu Anfang der 56. Minute das Kalorifer in das Kalorimeter herabgelassen. Man notierte (unter Verwendung einer Stoppuhr) jede Minute die Temperatur. Nach 20 Minuten war die Abnahme derselben wieder eine regelmässige.

Für n (Hauptperiode) setzen wir 24 Minuten.

Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	Temperatur des Thermometers a	Zeit in Minuten	Temperatur des Thermometers a
0	0·3128	75	0·7424
—	—	76	0·7414
17	0·3126	77	0·7404
—	—	78	0·7394
55	0·3124	79	0·7380
56	Kalorifer in Kalorimeter	80	0·7370
		81	0·7360
57	0·4200	82	0·7346
58	0·5320	83	0·7336
59	0·5980	84	0·7322
60	0·6440	85	0·7310
61	0·6640	86	0·7300
62	0·6950	87	0·7286
63	0·7100	88	0·7276
64	0·7220	89	0·7262
65	0·7294	90	0·7250
66	0·7356	—	—
67	0·7396	95	0·7192
68	0·7420	—	—
69	0·7436	100	0·7136
70	0·7446	—	—
71	0·7450	105	0·7080
72	0·7454	—	—
73	0·7448	110	0·7026
74	0·7436		

Auch die Temperatur des Thermostaten C sowie die Rührgeschwindigkeit kontrollierten wir fortwährend.

Aus der Tabelle ergibt sich:

	Nicht korrigiert	Korrigiert für Kaliber u. Gradwert
Θ_0	0·3124	0·3151
$\Sigma = \Theta_1 + \Theta_2 + \cdots \Theta_{23}$	16·1002	16·1837
Θ_n	0·7370	0·7406
v	0·000007	0·000007
v'	0·001170	0·001172
t	0·3126	0·3153
t'	0·7250	0·7286

Man findet $C = 0{\cdot}0259$, somit $\tau = 0{\cdot}4514$ und Θ_0 (korr.) $+ \tau = 0{\cdot}7665$.

Den Wert von τ' finden wir folgenderweise: Temperatur von b: 5·619, korr. 5·654. Mittels der Reduktionskonstante — 0·867 ist dies in Graden des Thermometers a:

$$T = 5{\cdot}654 - 0{\cdot}867 = 4{\cdot}787,$$

$$\tau' = 4{\cdot}787 - 0{\cdot}766 = 4{\cdot}021.$$

Somit:

$$W = \frac{0{\cdot}4514}{4{\cdot}021}\, 1179{\cdot}41 = \mathbf{132{\cdot}40}.$$

E. Die definitiven Versuche.

a) Die Eichung des Kalorifers.

26. Zur Bestimmung des Wasserwertes des im Kalorifer vorhandenen Salzes muss der des Glasballons (nebst Montur) und des neben dem Salze vorhandenen Quecksilbers bekannt sein. Letzterer lässt sich unter Heranziehung der bekannten spez. Wärme des Quecksilbers berechnen, der des Glasballons ist aber zu ermitteln. Wir führten somit einige Versuche mit dem Kalorifer ohne Salzfüllung aus. Da der leere Ballon im Kalorimeter schwimmen würde, brachten wir in denselben eine kleinere (gewogene) Menge Quecksilber. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4.

Eichung des Kalorifers. Wasserwert des Ballons + 432·39 g Quecksilber + 178 ccm Luft zwischen 18·5° und 22·5° C.

Versuchsnummer	Θ_0	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	W	Wasserwert
1	0·2663	8·7099	0·3812	24	— 0·8	2·4	0·2626	0·3782	0·0056	0·1205	4·788	4·401	1179·40	32·29
2	0·2844	7·1074	0·3999	19	— 0·47	2·4	0·2836	0·3973	0·0043	0·1198	4·787	4·383	1179·41	32·24
3	0·3131	7·6366	0·4283	19	— 0·4	2·4	0·3127	0·4261	0·0043	0·1195	4·787	4·354	1179·41	32·37
4	0·2690	6·8428	0·3838	19	— 0·1	3·0	0·2688	0·3808	0·0055	0·1203	4·786	4·397	1179·41	32·27

Das Mittel der vier erhaltenen Werte ist 32·29. Es ist zu korrigieren für die Wärmekapazität der sich in dem Ballon befindlichen 178 ccm Luft (spez. Wärme 0·24, Dichte 0·0012). Wir finden somit für den Wasserwert des Ballons + 432·39 g Quecksilber:

$$32{\cdot}29 - 0{\cdot}05 = \mathbf{32{\cdot}24}.$$

Dieser Wert gilt für die mittlere Temperatur τ und τ', d. i. zwischen 18·5° und 22·5° C.

b) Die spez. Wärme des Quecksilbers.

27. Obwohl unser Verfahren die genaue Bestimmung der spez. Wärme von Salzen bezweckte, haben wir dasselbe zunächst benutzt zur Feststellung der spez. Wärme des Quecksilbers (bei 20° C.), da sich in dieser Weise eine Zahl erhalten liess, die man mit der von anderen Autoren bestimmten vergleichen kann. Dementsprechend füllten wir das Kalorifer ganz mit Quecksilber und führten hiermit einige Versuche aus, deren Ergebnisse in Tabelle 5 und 6 verzeichnet sind. Hierbei ist zu bemerken, dass sich der in Tabelle 6 aufgeführte Wasserwert durch Subtraktion von 32·24 von dem in Tabelle 5, letzte Spalte, verzeichneten ergibt.

Tabelle 5.
Bestimmung des Wasserwertes des Kalorifers + 2822·32 g Quecksilber zwischen 18·5° und 22·5° C.

Versuchsnummer	Θ_0	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	W	Wasserwert
1	0·2554	10·3443	0·6312	18	— 0·07	10·02	0·2552	0·6160	0·0171	0·3929	4·788	4·140	1179·41	111·93
2	0·2631	10·4806	0·6384	18	— 0·17	10·49	0·2629	0·6222	0·0181	0·3934	4·788	4·132	1179·41	112·29
3	0·2953	11·6127	0·6602	19	2·27	12·87	0·2986	0·6416	0·0243	0·3892	4·786	4·100	1179·41	111·87

Tabelle 6.
Spez. Wärme des Quecksilbers bei 20° C.

Versuchsnummer	Wasserwert	Spez. Wärme	Molek. Wärme
1	79·69	0·03334	6·688
2	80·05	0·03349	6·718
3	79·63	0·03332	6·686
Mittel:	79·79	0·03338	6·697

Der gefundene Wert der spez. Wärme des Quecksilbers bei 20° C. stimmt mit den neuesten Bestimmungen von Barnes[1]) 0·03329) genügend überein.

c) Die spez. Wärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$.

28. Es wurden fünf Versuche mit diesem Salze ausgeführt. Das Kalorifer enthielt 399·11 g Salz und 1040·49 g Quecksilber. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

[1]) Rep. Brit. Ass. 1909, 404.

Tabelle 7.

Bestimmung des Wasserwertes des Kalorifers + 399·11 g $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ + 1040·49 g. Quecksilber zwischen 18·5 und 22·5° C.

Versuchsnummer	Θ_0	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	W	Wasserwert
1	0·3151	16·1837	0·7406	24	0·07	11·72	0·3153	0·7286	0·0259	0·4514	4·787	4·021	1179·41	132·40
2	0·3086	16·1424	0·7322	24	0·70	12·72	0·3095	0·7192	0·0288	0·4524	4·786	4·025	1179·41	132·56
3	0·2975	15·9013	0·7232	24	0·40	12·12	0·2981	0·7110	0·0272	0·4529	4·786	4·035	1179·41	132·38
4	0·2906	15·8023	0·7180	24	0·07	12·22	0·2906	0·7055	0·0275	0·4549	4·787	4·042	1179·41	132·73
5	0·2864	15·6686	0·7162	24	— 0·40	11·82	0·2858	0·7043	0·0262	0·4560	4·788	4·046	1179·41	132·92

Zieht man von den gefundenen Wasserwerten den des Glasballons + 432·39 g Quecksilber (32·24) ab, sowie denjenigen der übrigen 608·10 g dieses Metalls (20·24), so findet man, falls man die spez. Wärme des Quecksilbers bei 20° C. gleich 0·03329 setzt, die in Tabelle 8 verzeichneten Werte.

Tabelle 8.

Spez. Wärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bei 20° C.

Versuchsnummer	Wasserwert	Spez. Wärme	Molek. Wärme
1	79·92	0·2003	51·38
2	80·08	0·2007	51·48
3	79·90	0·2002	51·36
4	80·25	0·2011	51·59
5	80·44	0·2016	51·71
Mittel:	80·12	0·2008	51·50

29. Holsboer[1]) fand als Mittel von zwei Bestimmungen zwischen 48·5° und 25·0° C. 0·2225, einen Wert, der also nicht weniger als 11% von dem unsrigen abweicht. Nebenbei sei bemerkt, dass wir den hier gefundenen Wert nach einer zweiten, später zu beschreibenden ganz unabhängigen Methode kontrolliert haben, wobei derselbe Wert gefunden wurde. Eine weitere Diskussion erscheint uns überflüssig, da eine Revision der kalorimetrischen Bestimmungen dieses Autors, die wir vor kurzem[2]) vornahmen, ergab, dass sich in seine Bestimmungen gröbere Fehler eingeschlichen haben. Es wird sich weiter unten (§ 35) zeigen, dass auch der von Seibert, Hulett und Taylor gefundene Wert zu ernstem Zweifel Anlass gibt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920).

d) Die spez. Wärme des Hg_2SO_4.

30. Es war hier viel schwieriger, in den verschiedenen Versuchen übereinstimmende Werte zu erhalten als bei den übrigen untersuchten Salzen. Infolge der geringen spez. Wärme waren die Temperaturänderungen des Kalorimeters gering, zweitens aber hatte die äusserst feine Verteilung des Salzes zur Folge, dass es schwierig war, die ganze Masse durch und durch mit Quecksilber zu imprägnieren. Unsere Tabelle 9 enthält die Versuchsresultate.

Tabelle 9.

Bestimmung des Wasserwertes des Kalorifers + 441·44 g Hg_2SO_4 + 812·78 g Quecksilber zwischen 18·5° und 22·5° C.

Versuchsnummer	Θ_0	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	W	Wasserwert
1	0·2766	14·1989	0·5223	29	0·00	6·21	0·2766	0·5127	0·0173	0·2630	4·789	4·249	1179·41	73·00
2	0·2357	13·2866	0·4877	29	— 1·40	5·05	0·2335	0·4813	0·0138	0·2658	4·788	4·287	1179·41	73·13
3	0·2526	15·0352	0·4993	32	— 0·07	6·01	0·2524	0·4916	0·0184	0·2651	4·785	4·267	1179·41	73·27
4	0·2166	12·4976	0·4530	29	0·80	10·34	0·2175	0·4399	0·0303	0·2667	4·784	4·301	1179·41	73·13
5	0·2682	14·1110	0·5177	29	— 0·40	5·50	0·2676	0·5121	0·0151	0·2646	4·794	4·261	1179·41	73·24

Subtrahiert man von den gefundenen Wasserwerten wiederum die Zahl 32·24 sowie den Wasserwert der übrigen 380·39 g Quecksilber (12·66), so findet man die in Tabelle 10 verzeichneten Werte.

Tabelle 10.

Spez. Wärme des Hg_2SO_4 zwischen 18·5° und 22·5° C.

Versuchsnummer	Wasserwert	Spez. Wärme	Molek. Wärme
1	28·10	0·06365	31·65
2	28·23	0·06395	31·80
3	28·37	0·06427	31·96
4	28·23	0·06395	31·80
5	28·34	0·06420	31·92
Mittel:	28·25	0·06400	31·83

31. **Schottky**[1]) fand als Mittel von drei Versuchen für diese spez. Wärme zwischen 1° und 34° C. den Wert 0·06237 (vgl. über die **Schottky**schen Versuche § 9).

[1]) Physik. Zeitschr. **10**, 634 (1909).

e) Die spez. Wärme des $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

32. Hier lagen die Verhältnisse günstiger. Die spez. Wärme dieses Salzes ist ziemlich gross und die Imprägnierung mit Quecksilber bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Tabelle 11 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 11.

Bestimmung des Wasserwertes des Kalorifers + 256·26 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1047·58 g Quecksilber zwischen 18·5° und 22·5° C.

Versuchsnummer	Θ_0	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	W	Wasserwert
1	0·2566	15·0677	0·6911	24	— 0·10	12·49	0·2566	0·6731	0·0281	0·4626	4·784	4·065	1179·41	134·22
2	0·2425	14·7043	0·6785	24	— 0·10	12·49	0·2455	0·6594	0·0280	0·4640	4·787	4·080	1179·41	134·13
3	0·2370	17·9652	0·6683	29	— 0·53	12·15	0·2361	0·6510	0·0338	0·4651	4·785	4·083	1179·41	134·35
4	0·2506	15·0573	0·6867	24	— 0·24	12·50	0·2502	0·6705	0·0283	0·4644	4·786	4·071	1179·41	134·54
5	0·2409	18·0380	0·6713	29	— 0·27	11·93	0·2405	0·6540	0·0332	0·4636	4·779	4·074	1179·41	134·21
6	0·2403	21·0338	0·6659	34	— 0·13	12·15	0·2401	0·6498	0·0395	0·4650	4·785	4·080	1179·41	134·45

Ziehen wir von den gefundenen Wasserwerten den des Kalorifers inkl. 432·39 g Quecksilber ab (32·24) sowie den Wasserwert der übrigen 615·19 g Quecksilber (20·48), so finden wir die in Tabelle 12 zusammengestellten Werte.

Tabelle 12.

Spez. Wärme des $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ zwischen 18·5° und 22·5° C.

Versuchsnummer	Wasserwert	Spez. Wärme	Molek. Wärme
1	81·50	0·3180	91·44
2	81·41	0·3177	91·35
3	81·63	0·3185	91·58
4	81·82	0·3193	91·81
5	81·49	0·3180	91·44
6	81·73	0·3189	91·70
Mittel:	81·60	0·3184	91·55

Betreffs der von früheren Autoren gefundenen spez. Wärme dieses Salzes sei auf § 9 hingewiesen.

Berechnung von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ mittels der neu bestimmten Daten.

33. Wir stellen zunächst in Tabelle 13 die neu bestimmten Daten mit den bereits bekannten zusammen und geben zum Vergleich die von v. Steinwehr in seiner ersten Arbeit benutzten.

Tabelle 13.

Symbole	Wert	
	nach v. Steinwehr	nach Cohen, Kruisheer und Moesveld
$(\mu \cdot s)_{Cd}$	6·177	6·177
$(\mu \cdot s)_{Hg_2SO_4}$	30·941	31·83[1]
$2(\mu \cdot s)_{Hg}$	13·308	13·34[2]
$(\mu \cdot s)_s$	57·073	51·50[3]
μ_w	18·02	18·02
s_L	0·6208	0·5835[4]
q'	— 967	— 814[5]
$\frac{dm}{dt}$	$-12{\cdot}84 \times 10^{-3}$	$-12{\cdot}84 \times 10^{-3}$
$\frac{m}{m-c}$	1·2136	1·2136
$\frac{c}{m-c}$	0·2136	0·2136

34. Setzen wir die neugefundenen Werte in unsere Gleichung VIII bzw. VIIIb ein, so finden wir

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_0 = 22{\cdot}38\ \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}},$$

während v. Steinwehrs Werte dafür **18·64** $\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}$ liefern. Unser Gesamtresultat ist somit, dass der auf thermochemischem Wege berechnete Temperaturkoeffizient der chemischen Energie der Westonkette bei 18° C. näher zu dem Werte liegt, der sich aus der Wolffschen Temperaturformel berechnet $\left(27{\cdot}10\ \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}\right.$, vgl. S. 447$\left.\right)$

[1]) Vgl. oben Tabelle 10.

[2]) Barnes, Rep. Brit. Ass. 1909, S. 404.

[3]) Tabelle 8.

[4]) Ernst Cohen u. A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 385 (1920).

[5]) Über die Art und Weise der Berechnung von q' vgl. v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914) und Ernst Cohen, Moesveld und Kruisheer, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **28**, 1085 (1920).

als zu dem mittels der nach **Jaeger-Wachsmuth** berechneten $\left(17{\cdot}44\,\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Grad}}\right)$, wobei indes nochmals betont sei, dass sämtliche Berechnungen von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ unvollständig sind (vgl. § 5), dass es somit heute nicht möglich ist, auf diesem Wege eine Wahl zwischen den genannten Temperaturformeln zu treffen.

Berechnung von $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$.

35. Was nun die Berechnung von $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$ in unserer Gleichung V auf S. 440 betrifft, so ist zunächst zu bemerken, dass **Kruisheer** seinerzeit[1]) bereits dafür die Gleichung:

$$\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0 = \frac{d(c_1 - c_2)}{dT} + \frac{{}^8/_3}{(m - {}^8/_3)^2}\frac{dm}{dT}\frac{dq'}{dT} - \frac{{}^{16}/_3}{(m - {}^8/_3)^3}q'\left(\frac{dm}{dT}\right)^2 + q'\frac{{}^8/_3}{(m - {}^8/_3)^2}\frac{d^2m}{dT},$$

welche durch Differentieren der Gleichung VIII auf S. 444 entsteht, gegeben hat. **v. Steinwehr** schliesst sich dieser in einer neueren Arbeit[2]) an[3]).

Es ist indes heute noch nicht möglich, $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$ auf thermischem Wege numerisch zu bestimmen, abgesehen noch von der Tatsache,

---

[1]) Diss., Utrecht 1916, S. 18.

[2]) Zeitschr. f. Physik 1, 261 (1920).

[3]) Seine Gleichung lautet, entsprechend Gleichung VIII a in Fussnote 2, S. 445:

$$\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0 = \frac{dS_{Cd}}{dT} + \frac{dS_{Hg_2SO_4}}{dT} - 2\frac{dS_{Hg}}{dT} - \frac{m}{m - c}\frac{dS_H}{dT} + \frac{c}{(m - c)^2}S_{\bar{H}}\frac{dm}{dT} + c\mu_w\frac{dS_L}{dT} - \frac{c}{(m - c)^2}\mu_H S_L\frac{dm}{dT} + \frac{c}{(m - c)}\mu_H\frac{dS_L}{dT} + \frac{d\frac{c}{(m - c)^2}q'\frac{dm}{dT}}{dT}.$$

Er bemerkt dazu: Bei dem letzten Term ist die Differentiation nicht ausgeführt, da dessen Änderung mit der Temperatur nur einen verschwindenden Beitrag liefert, ebenso wird darauf verzichtet, dass für $\frac{dS_L}{dT}$ gesetzt werden müsste: $\frac{\partial S_L}{\partial m}\frac{dm}{dT} + \frac{\partial S_L}{\partial T}$. S ist die Molekularwärme der betreffenden Stoffe. Der Index H bezieht sich hier auf das Hydrat des Kadmiumsulfats.

dass der Teil von $\left(\frac{dU}{dT}\right)_0$ also auch von $\left(\frac{d^2U}{dT^2}\right)_0$, der sich auf das Kadmiumamalgam bezieht, nicht bekannt ist. So ist z. B. der Temperaturkoeffizient der spez. Wärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ $\left(\frac{d \cdot S_H}{dT}\right)$ in der Gleichung in der unten stehenden Fussnote 3 noch völlig unbekannt. v. Steinwehr gibt dafür zwar in seiner jüngsten Arbeit[1]) den Wert $+0{\cdot}162$ an, den er aus den Messungen von Fr. Gray Jackson[2]) und von Kruisheer ableitet[3]), doch kann diesem Wert eine Bedeutung nicht beigelegt werden. Gray Jackson hat nämlich nicht die wahren, sondern die mittleren spez. Wärmen des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ in grossen Temperaturintervallen bestimmt. Die Differenz zwischen diesen und den wahren spez. Wärmen ist bedeutend, so dass es nicht zulässig ist, mittels der Werte von Gray Jackson den Temperaturkoeffizienten der spez. Wärme abzuleiten.

Nun liegt zwar eine Arbeit von Seibert, Hulett und Taylor[4]) vor, die sich mit der Bestimmung der wahren spez. Wärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ zwischen 87·3 und 274·3 K befasst, aber den darin mitgeteilten Zahlenwerten können wir Zutrauen nicht schenken. Die Verfasser (deren Resultate auch von denen Gray Jacksons abweichen) finden für 1·3° C. die Molekularwärme gleich 66·8, während wir nach verschiedenen Methoden bei 20° C. den Wert 31·83 finden. Auch sind die Abweichungen zwischen Bestimmungen bei derselben Temperatur bei Seibert, Hulett und Taylor nicht unbedeutend.

Auf Grund des oben Mitgeteilten kann somit der von v. Steinwehr aufgestellten, rationellen Temperaturformel

$$E = 1{\cdot}01830 - 4{\cdot}876 \cdot 10^{-4}[T(l \cdot T - 1) - 1371 \cdot 2921 - 5{\cdot}597\,(T - 293)]$$

der Westonkette eine reelle Bedeutung nicht beigelegt werden und werden neue Untersuchungen nötig sein, das Problem bis in Einzelheiten befriedigend zu lösen. Wir hoffen darauf später zurückzukommen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Weg geschildert, auf dem sich rationelle Temperaturformeln für reversible galvanische Ketten entwickeln lassen.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **1**, 261 (1920).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1470 (1912).

[3]) Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn v. Steinwehr ist das Zitat in seiner Arbeit, nach welchem die betreffenden spez. Wärmen einer Arbeit von Pollitzer entnommen sein sollten, nicht richtig.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 38 (1917).

2. Der vollständige Reaktionsmechanismus des Westonschen Normalelements wurde gegeben.

3. Es wurde gezeigt, dass das von v. Steinwehr befolgte Verfahren zur Wahl zwischen den verschiedenen Temperaturformeln des Westonelements nicht zum Ziel führen kann.

4. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet zur Bestimmung der (wahren) spez. Wärme von Salzen. Dieses Verfahren wurde auf die Ermittlung der (wahren) spez. Wärme des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ und des Hg_2SO_4 angewandt.

5. Nachgewiesen wurde, dass die von v. Steinwehr entwickelte „rationelle“ Temperaturformel des Westonelements dem Tatbestand nicht entspricht.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
November 1916 bis Juni 1920.

Notiz zur Struktur einiger Verbindungen.

Von

Gerhard Kirsch.

(Eingegangen am 30. 9. 20.)

W. Kossel hat in seiner Arbeit „Über Molekülbildung als Frage des Atombaus"[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass im N_2-Molekül die nicht speziell einem Ersatzkern zugehörigen Elektronen eine eben nur in diesem Molekülverbande als Ganzem auftretende, besonders durch Stabilität ausgezeichnete Anordnung bilden und dass die halogenartige Funktion des Radikals CN[2]) vielleicht darin ihren Grund habe, dass eben diese Gruppe, deren Ersatzkernladungszahlensumme um 1 kleiner anzunehmen ist als die von N_2, ebenso das Bedürfnis habe, ihre Elektronenzahl auf die relative Stabilität bedingende von N_2 zu bringen, wie etwa die Halogene durch Aufnahme eines Elektrons ihre Schalen auf den Symmetriegrad derjenigen der Edelgase zu bringen suchen. Wie immer nun auch das Stickstoffmolekül in Wirklichkeit beschaffen sein mag, stets lässt sich aus der Annahme, dass die bei ihm bestehende Elektronenanordnung eine durch Stabilität ausgezeichnete sei, begründen, dass auch CO mit scheinbar zweiwertigem C eine als Molekül existenzfähige Atomgruppe ist, weil es die gleiche Zahl äusserer Elektronen in annähernd gleicher Anordnung enthält, wenn wir annehmen, dass die beiden Ersatzkerne C und O zusammen die gleiche algebraische Summe der Ladungen haben, wie die beiden N-Ersatzkerne. Dieselbe Begründung kann vielleicht für die positive Einwertigkeit der Nitrosylgruppe, deren Ersatzkernladungszahlensumme um 1 grösser ist als die von N_2, und schliesslich auch noch für die positive zweiwertige Funktion des O_2-Moleküls im Ozon gegenüber

---

1) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

2) Loc. cit. S. 362.

dem dritten O-Atom angeführt werden, denn im O_2-Molekül ist die Ersatzkernladungszahlensumme um 2 grösser als beim N_2 anzunehmen.

Wir haben also hier ein Beispiel einer Zahl von Atomgruppen, die sich um eine nullwertige Atomgruppe, also sagen wir um ein Pseudoedelgas, ebenso gruppieren, wie Halogene und Alkalimetalle um die Edelgase. Wir glauben, dass wir im Stickoxydul N_2O ebenso ein Pseudoedelgas erblicken dürfen, denn die Summe seiner Ersatzkernladungszahlen beträgt, wenn wir jeden Ersatzkern als aus dem eigentlichen Kern und noch 2 Elektronen bestehend annehmen, 16, und wir möchten die Annahme machen, dass die 3 Ersatzkerne zusammen einen neuen Ersatzkern mit der Ladungszahl 16 bilden, um den die 16 äusseren Elektronen ebenso gruppiert sind, wie um den Argonkern mit seinen beiden innersten Elektronen. Dementsprechend nehmen wir an, dass NO_2 seine positiv einwertige Funktion dem Umstand verdankt, dass die Elektronenanordnung der ganzen Gruppe bis tief ins Innere der des K sehr ähnlich ist. Ebenso reagiert die N_3-Gruppe nicht nur negativ einwertig, sondern die Azide sind auch sonst den Halogeniden in manchem ähnlich, weil die Ersatzkernladungszahlensumme 15 und damit gleich der des Cl-Atomkerns mit seinen beiden innersten Elektronen ist. Für diese unsere Annahme machen wir geltend:

Die drei Ersatzkerne dieser Atomgruppen einander so nahe zu bringen, dass sie einen neuen Ersatzkern bilden, kostet natürlich Energie; dementsprechend sind auch diese Atomgruppen relativ endotherm und ihre Verbindungen explosiv. Wegen seiner Explosivität möchten wir auch die Struktur des Knallsäureradikals $-CNO$ als der der N_3-Gruppe analog betrachten, also hier ebenso, wie bei CO, die spezielle Annahme zweiwertigen Kohlenstoffs vermeiden.

Wir stellen im folgenden die beiden Reihen von Atomgruppen übersichtlich zusammen:

Atomgruppe	Summe der Ersatzkernladungszahlen	Wertigkeit
N_2	$5+5=10$	0
CO	$4+6=10$	0
NO	$5+6=11$	$+1$
CN	$4+5=9$	-1
O_2 (im Ozon $= O_2 . O$)	$6+6=12$	$+2$
N_2O	$5+5+6=16$	0
NO_2	$5+6+6=17$	$+1$
N_3	$5+5+5=15$	-1
CNO	$4+5+6=15$	-1

Der ersten Reihe liesse sich vielleicht noch das Acetylenradikal C_2 mit der negativ zweiwertigen Funktion anreihen und damit eine Begründung der relativen Stabilität der dreifachen Kohlenstoffbindung überhaupt geben. Diese Überlegungen würden z. B. den Versuch rechtfertigen, auf irgendeinem Gebiete gewonnene Aufschlüsse über die Struktur des N_2-Moleküls auf die das CN- und das Acetylenradikal enthaltenden Verbindungen zu übertragen und auf diesem Wege spezielle Vorstellungen über die Elektronenanordnungen in gewissen organischen Verbindungen zu erhalten.

Uppsala, September 1920.

Über die elektrische Leitfähigkeit fester Salzgemische.

Von

A. Benrath und H. Tesche.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 20.)

Als Benrath[1]) die Leitfähigkeit erstarrter Schmelzen von Salzpaaren untersuchte, glaubte er für die Isothermen ähnliche Schemata aufstellen zu können, wie Gürtler[2]) es im Anschluss an Le Châtelier für diejenigen von Metallegierungen getan hat. Er nahm, gestützt auf die wenigen Versuche, die vorlagen, an, dass die Leitfähigkeit von Salzgemischen, deren Komponenten weder Mischkristalle noch Verbindungen miteinander bilden, sich additiv aus den Leitfähigkeiten der Komponenten zusammensetzt; dass die Leitfähigkeit eines Salzes, das mit einem anderen in allen Verhältnissen mischbar ist, steigt, wenn man es mit diesem Salze vermischt, und dass, wenn die Salze nur beschränkte Mischbarkeit zeigen, die Leitfähigkeit innerhalb des Bereiches der Mischbarkeit ansteigt, innerhalb der Mischungslücke wieder additives Verhalten zeigt.

Spätere Untersuchungen von Benrath und Wainoff[3]), Tubandt und Lorenz[4]) und Sandonnini[5]) zeigten aber, dass die Leitfähigkeitserscheinungen bei Salzgemischen viel verwickelter als bei Metallegierungen sind, so dass die Gürtlerschen Schemata nicht ohne weiteres auf sie anwendbar sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 694 (1908).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 418 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 257 (1911).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 513 (1914).
[5]) Zentralbl. 1915, II, 3, 576.

Im folgenden sollen die verschiedenen Möglichkeiten erörtert werden.

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich nur auf Gemische, die langsam aus Schmelzen erstarrt sind, in denen also wahre Gleichgewichte herrschen. Bei niedriger Temperatur hergestellte Gemische zweier Salze, wie sie Ketzer[1]) untersucht hat, kommen zunächst nicht in Betracht. Gemische von Salzen, die miteinander Verbindungen bilden, sind noch so wenig untersucht worden, dass die Erörterung ihrer Leitfähigkeitsisothermen einer späteren Abhandlung überlassen werden muss.

Als Grundlage der Darlegungen machen wir folgende Annahmen:

I. Die Moleküle kristallisierter Salze haben das Bestreben, sich so anzuordnen, dass die ihnen innewohnenden Anziehungs- und Abstossungskräfte sich möglichst das Gleichgewicht halten. Infolgedessen ordnen sie sich symmetrisch zueinander in Raumgittern an.

II. Nur diejenigen Moleküle, welche sich ausserhalb der Raumgitter befinden, können dissoziieren und den Strom leiten, woraus jedoch keineswegs folgt, dass alle dem Gitter nicht angehörigen Moleküle dissoziiert sein müssen.

III. Die Leitfähigkeit hängt nicht nur von der Zahl der dissoziierten Moleküle, sondern auch von der Beweglichkeit der Ionen ab, die um so grösser ist, je kleiner die Viskosität.

IV. Erhöhung der Temperatur bedingt in den meisten Fällen Abnahme der Viskosität und zunehmenden Zerfall der Raumgitter, der beim Schmelzpunkt meistens vollständig ist.

Setzt man diese Annahme voraus, dann kann man folgenden Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen voraussehen.

I. Fall. Die Komponenten bilden miteinander weder Verbindungen noch Mischkristalle.

Das reine Salz A bildet ein Raumgitter, dessen Festigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, so dass die Leitfähigkeit steigt. Fügt man nun sehr wenig des anderen Salzes B hinzu, so bildet sich eine kleine Menge Eutektikum, dessen Schmelzpunkt tiefer liegt, als der des reinen Salzes. In dem Eutektikum kann man also, wegen der grösseren Nähe des Schmelzpunktes, grössere Dissoziation der Moleküle und Beweglichkeit der Ionen erwarten als in den reinen Salzen bei derselben Temperatur. Im Bereiche des Eutektikums kann man geradlinigen Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen erwarten. Die Werte für die reinen Salze fallen aus der Geraden heraus.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 77 (1920).

II. Fall. Die beiden Komponenten bilden miteinander Mischkristalle in allen Verhältnissen.

Dadurch, dass Moleküle von *B* in das Raumgitter von *A* eintreten, wird dessen Stabilität verändert. Sie kann wachsen, kann aber auch abnehmen, und dementsprechend können die Isothermen von beiden Seiten her ansteigen, sinken, geradlinig verlaufen oder auf der einen Seite ansteigen, auf der anderen sinken. Mit Veränderung der Temperatur kann die Richtung der Isothermen sich verändern, sogar umkehren.

III. Fall. Die beiden Komponenten bilden miteinander Mischkristalle, doch ist die Mischbarkeit einseitig begrenzt, d. i. *B* mischt sich mit *A*, während *A* selbst rein aus der Schmelze auskristallisiert.

Gibt man zu *B* etwas von *A* hinzu, so bilden sich Mischkristalle, bis zu der Konzentration, bei der Mischkristalle maximaler Sättigung entstehen. Fährt man nun mit dem Zusatze von *A* fort, so entsteht ein Eutektikum, das neben den höchstkonzentrierten Mischkristallen reines *A* enthält. Dasselbe Eutektikum bildet sich sofort, wenn man wenig *B* zu reinem *A* hinzumischt.

Die Leitfähigkeit von *A* steigt also bei geringem Zusatz von *B* an, während diejenige von *B* bei Zusatz von *A* steigt oder sinkt, solange Mischkristalle entstehen, dann aber in die Höhe schnellt, wenn sich die ersten Spuren von Eutektikum bilden. Wie nun die Isothermen in der Mischungslücke verlaufen, lässt sich nicht voraussehen. Sie können geradlinig gehen, aber auch ein Maximum oder ein Minimum bilden.

IV. Fall. Jede Komponente ist mit der anderen beschränkt mischbar.

Von beiden Seiten her wird, so lange als sich Mischkristalle bilden, die Leitfähigkeit entweder steigen oder fallen. Tritt aber das Eutektikum auf, so schnellt sie auf beiden Seiten in die Höhe. Über den Verlauf in der Mischungslücke ist nichts bestimmtes vorauszusagen. Da Mischkristalle wechselnder Konzentrationen vorhanden sind, ist Geradlinigkeit nur als Spezialfall denkbar.

Das einzige also, was man mit Sicherheit für den Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen voraussagen kann, ist eine Diskontinuität beim Auftreten eines Eutektikums. Über die Form der Kurve kann nur die Erfahrung Aufschluss geben. Will man demnach die Frage endgültig beurteilen, so muss man noch reicheres Beobachtungsmaterial für möglichst verschiedenartige Typen von Salzpaaren zusammentragen.

Experimenteller Teil.

Das System Lithiumchlorid-Kaliumchlorid.

Das Zustandsdiagramm dieses Salzpaares ist von Zemczuzuy[1]) entworfen worden. Es zeigt, dass beide Komponenten ineinander unlöslich sind.

Die Leitfähigkeit wurde, wie auch in den folgenden Fällen, an gepressten Pastillen bestimmt. Die Leitfähigkeitsisothermen verlaufen geradlinig. Die Punkte für die reinen Salze liegen bedeutend tiefer, als sie liegen müssten, wenn kein Diskontinuitätssprung beim Auftreten des Eutektikums vorhanden wäre. Dieses Herausfallen der Werte für die Leitfähigkeit der reinen Salze aus dem linearen Verlauf der Isothermen ist auch bei dem von Benrath und Wainoff[2]) untersuchten Salzpaare Chlorsilber-Chlorkalium, wenigstens beim Chlorkalium unverkennbar.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte geben die Leitfähigkeit des System Chlorlithium-Chlorkalium in reziproken Ohm 10^6 bei wechselnden Temperaturen t^o.

Tabelle 1.

t^o	*LiCl*	*KCl*									t^o	*KCl*
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%		
290	14·6	12·2	9·0	6·2	4·7	2·2	1·2	0·6	—	—	580	0·5
95	—	14·2	11·0	8·0	6·0	3·4	2·4	1·1	—	—	90	1·0
300	19·1	16·7	13·9	10·2	8·5	5·9	3·6	2·2	0·5	—	600	1·5
05	—	19·6	17·3	13·1	10·1	8·1	5·4	3·4	1·6	—	10	2·5
10	24·0	23·4	20·2	17·6	13·5	10·4	7·8	5·1	2·6	—	20	3·5
15	—	28·2	26·0	22·6	18·4	14·0	10·3	8·0	3·7	1·1	30	4·5
20	32·2	38·4	34·1	31·2	24·0	19·4	13·9	12·5	5·3	2·1	40	6·0
25	—	53·9	44·1	41·3	34·2	27·1	21·5	16·0	9·6	3·9	50	8·1
30	41·1	96·2	71·3	60·1	49·1	39·8	34·5	32·4	16·1	7·8	60	10·6
35	—	161	—	91·2	77·8	63·1	55·7	53·1	28·6	13·6	70	13·7
40	53·5	252	—	151·1	126·2	113	109·4	91·6	54·7	24·2	80	18·5
45	—	503	—	371	357	289	241	184	182	—	90	23·3
50	77·5	5649	—	1107	1105	1864	1258	1297	1963	850	700	28·8
											10	37·8
											20	49·2
											30	66·7
											40	86·5
											80	2100

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 65, 403 (1910).

[2]) A. a. O.

Das System Natriumnitrat-Lithiumnitrat.

Nach dem von Carveth[1]) ausgearbeiteten Diagramm sollen Natriumnitrat und Lithiumnitrat getrennt voneinander auskristallisieren. Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit, mit deren Hilfe man die Temperatur beginnender Schmelzung bequem feststellen kann, ergab sich

Tabelle 2.

t°	$NaNO_3$	1%	3%	4%	5%	6%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	99%
180	—	—	—	—	—	5·1	3·6	2·1	0·9	0·4	0·4	0·4	0·4	0·5	2·4	4·2
85	—	—	—	—	1·0	11·0	7·7	5·0	2·2	1·2	0·8	0·5	2·0	4·1	6·4	8·1
90	—	—	—	—	2·0	12·0	14·6	10·9	6·4	4·5	4·5	4·3	7·6	13·0	16·1	19·2
95	—	—	—	0·6	3·6	63·6	50·5	28·2	14·6	11·2	9·0	7·1	12·5	25·1	41·7	91·2
200	—	—	—	1·7	15·1	1715	962	155	107	—	75·2	26·0	40·1	—	140·3	301·3
05	—	—	—	2·8	446	—	5082	2239	1567	—	2317	3596	1694	2377	4300	2500
10	—	—	0·5	4·5	2100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	0·4	1·4	8·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	0·9	7·6	20·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	26·2	57·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	1·8	61·5	195·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	112·7	870	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	4·5	184·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	470	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0·5	8·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	1·4	32·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	—	93·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	3·2	939·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$LiNO_3$															
215	2·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	3·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	4·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	7·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	10·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	17·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	33·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	76·6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$NaNO_3$															
250	0·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	1·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	3·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	6·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	11·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95	19·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
305	28·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
307	38·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
308	317	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Journ. Phys. Chem. 2, 209 (1898).

aber, dass Lithiumnitrat in Natriumnitrat bis zu 6% löslich ist, dass also das Diagramm folgendermassen zu ergänzen ist. Die eutektische Temperatur wurde bei 203° gefunden, während Carveth 208° angibt.

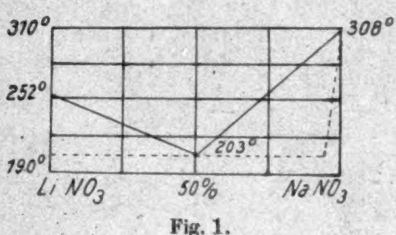


Fig. 1.

Die Leitfähigkeit der Gemische wird durch Tabelle 2 wiedergegeben.

Es zeigt sich deutlich, dass Lithiumnitrat bis zu 6% mit Natriumnitrat Mischkristalle bildet, während Natriumnitrat in Lithiumnitrat nicht löslich ist. Die Leitfähigkeitsisothermen steigen im Bereiche der Mischkristalle langsam an, schnellen beim Auftreten des Eutektikums auf beiden Seiten in die Höhe und gehen innerhalb der Mischungslücke zu einem Minimum herab.

Das System Lithiumnitrat-Kaliumnitrat.

Die Versuche, die Leitfähigkeit von Gemischen, die aus Lithiumnitrat und Kaliumnitrat bestehen, festzustellen, scheiterten an der tiefen eutaktischen Temperatur. Selbst bei drei- bis viertägigem Erhitzen auf 120° gelang es nicht, alles Wasser aus der Pastille zu entfernen. Hier hätte vielleicht die von Arndt[1]) angegebene und von Tubandt[2]) und von Sandonnini[3]) mit gutem Erfolg angewandte Methode zu Ergebnissen führen können. Leider gelang es uns nicht, die dazu notwendigen Apparate während des Krieges zu beschaffen.

Das System Bleichlorid-Stannochlorid.

Nach den Untersuchungen von Sandonnini[4]) bilden Chlorblei und Stannochlorid miteinander Mischkristalle in allen Verhältnissen.

Die gereinigten Salze wurden im Salzsäurestrom geschmolzen und so entwässert. Dadurch wurde die Bildung basischer Salze verhindert. Bei langsamem Erhitzen färbte sich das Chlorblei grau, wahrscheinlich infolge einer Dissoziation. Erhitzte man rasch, so trat diese Verfärbung nicht ein. Ebenfalls im Salzsäurestrom wurden die Salze dann zusammengeschmolzen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 338 (1906).
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) R. A. L. **20**, II, 61 (1911).

Tabelle 3 bringt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen. Die Isothermen, Fig. 2, steigen bei tieferen Temperaturen von beiden Seiten an und bilden ein Maximum, verlaufen bei etwa 180° geradlinig und fallen bei höheren Temperaturen von der Zinnchlorürseite ab, während sie von der Bleichloridseite her ansteigen.

Fig. 2.

Aus allen bisher vorliegenden Bestimmungen geht hervor, dass sich die Leitfähigkeit der reinen Salze mit steigender Temperatur gemäss der Formel $\log K = a + bt$ ändert, und dass bei einem Umwandlungspunkt die Konstanten gewechselt werden müssen. Wollte man über die Natur der Leitfähigkeit der Gemische näheren Aufschluss erhalten, so war es von Interesse, festzustellen, ob auch für sie diese Formel gilt.

Will man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur graphisch darstellen, so trägt man am besten die Logarithmen der Leitfähigkeitswerte auf, weil man dann bei ungestörtem Verlauf eine

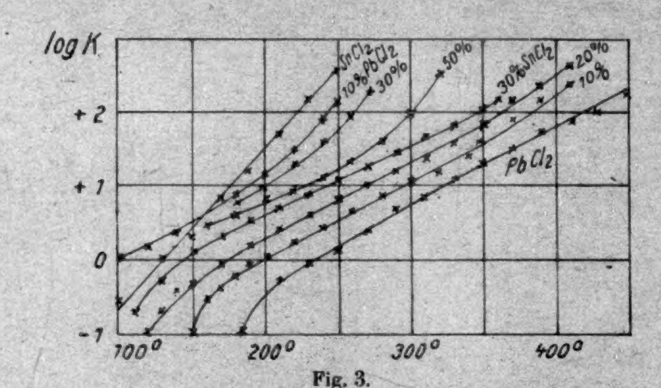


Fig. 3.

gerade Linie erhalten muss, die bei Umwandlungspunkten Knicke aufweist. Wie sich aus Fig. 3 ergibt, stellt sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur bei den reinen Salzen tatsächlich innerhalb weiter Intervalle als Gerade dar. Das starke Ansteigen der Bleichloridkurve bei niedrigen Temperaturen mag wohl in der Anwesenheit von Spuren von Feuchtigkeit seine Erklärung finden.

Ein Zusatz von Stannochlorid bis zu 40% verändert den Charakter und die Richtung der Bleichloridkurve kaum. Bei grösserem

Tabelle 3.

t°	$SnCl_2$	$PbCl_2$									$PbCl_2$
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	
100	0·3	1·1	1·0	0·9	0·7	0·5	0·2	—	—	—	—
10	0·4	1·3	1·2	1·3	1·1	0·8	0·4	0·2	0·05	—	—
20	0·6	1·7	1·5	1·4	1·4	1·0	0·6	0·3	0·1	—	—
30	1·0	2·2	2·1	1·9	1·7	1·4	0·9	0·5	0·2	—	—
40	1·3	2·9	2·6	2·5	2·2	1·8	1·3	0·7	0·4	—	—
50	1·9	3·7	3·4	3·2	2·8	2·3	1·7	1·1	0·5	0·1	—
60	3·0	4·8	4·6	4·2	3·6	3·0	2·3	1·5	0·7	0·3	0·03
70	5·9	6·2	5·6	5·0	4·2	3·6	2·7	1·8	0·9	0·4	0·09
80	9·2	8·3	7·2	6·2	5·6	4·2	3·2	2·3	1·2	0·6	0·16
90	14·0	11·0	9·6	7·7	6·6	5·4	4·0	2·8	1·6	0·9	0·2
200	25·0	19·5	15·0	9·9	8·0	6·5	5·0	3·5	2·0	1·2	0·3
10	46·1	28·7	19	13·4	9·8	7·8	6·0	4·3	2·6	1·4	0·5
20	70·4	42·0	32	20·1	12·2	9·0	7·5	5·2	3·2	1·8	0·6
30	130	79·6	54	—	15·1	10·6	9·0	6·4	4·3	2·2	0·9
40	200	140	80	40·4	19·5	13·0	10·9	7·2	5·1	2·8	1·2
50	3117	442	94	51·3	24·6	16·6	13·9	9·9	6·8	3·6	1·4
60	—	—	442	80·0	32·5	21·5	16·8	12·6	8·4	4·8	2·0
70	—	—	—	205	50·7	28·0	21·0	15·4	10·3	5·8	2·3
80	—	—	—	775	64·5	37·7	26·1	18·8	13·8	7·5	3·8
90	—	—	—	—	255	54·0	33·4	22·3	15·8	9·0	5·0
300	—	—	—	—	—	95·5	43·5	25·4	18·1	10·7	5·6
10	—	—	—	—	—	145·3	53·3	32·0	22·5	12·7	7·5
20	—	—	—	—	—	317	82·6	40·4	28·0	15·6	9·6
30	—	—	—	—	—	—	131	55·1	36·8	19·0	12·0
40	—	—	—	—	—	—	—	67·4	46·8	25·0	15·3
50	—	—	—	—	—	—	—	90·0	67·9	38·7	19·4
60	—	—	—	—	—	—	—	136·3	91·9	50·3	23·0
70	—	—	—	—	—	—	—	—	149	79·5	30·8
80	—	—	—	—	—	—	—	—	176·4	100·0	39·2
90	—	—	—	—	—	—	—	—	233	141·1	51·6
400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	175·3	63·1
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	231	77·6
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	93·3
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	109·7
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	134·6
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	183·9
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	222·7
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	442·1
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3059

Zusatz bleibt bei niederen Temperaturen die Richtung der Bleichloridkurve bestehen, während man bei höheren Temperaturen ein Einschwenken in die Richtung der Zinnchlorürkurve bemerken kann.

Ob es sich hierbei um eine zufällige Erscheinung handelt, ob also die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur bei Mischkristallen wirklich denselben Charakter trägt, wie bei einer der Komponenten,

oder ob jede Art von Mischkristallen ihre eigene Charakteristik besitzt, lässt sich noch nicht entscheiden, da noch zu wenig Versuchsmaterial vorliegt. Dasselbe gilt von Salzgemischen, deren Komponenten sich in reinem Zustande ausscheiden. Manche scheinen sich nach der am besten leitenden Komponente zu richten, während bei anderen keine Entscheidung zu treffen ist.

Zusammenfassung.

Die Schemata, die für die Leitfähigkeitsisothermen von Salzgemischen den für die Metallegierungen aufgestellten nachgebildet wurden, reichen nicht aus.

Die Punkte, bei denen ein Eutektikum auftritt, sind für die Leitfähigkeitsisothermen ausgezeichnete Punkte.

Die in geeigneter Weise aufgetragenen Leitfähigkeitskurven der Gemische versprechen einen Einblick zu geben, in welchem Masse sich die einzelnen Komponenten an der Leitfähigkeit beteiligen.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Zur Theorie der Zustandsgleichungen.

Erster Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 20.)

In meiner Dissertation „Zur Theorie der Zustandsgleichungen“[1]) wurden unter den van der Waalsschen Voraussetzungen[2]) die beiden folgenden Zustandsgleichungen abgeleitet:

$$pv = RT\left[2 - e^{-\frac{n}{RT}\int_0^\infty F(r)\,dr} + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \cdots\right] \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} pv = RTe^{-\frac{n}{RT}\int_0^\infty F(r)\,dr}\Bigg[1 + \left(\frac{b}{v}e^{-\frac{n}{RT}\int_0^\infty F(r)\,dr}\right) \\ + \alpha_1\left(\frac{b}{v}e^{-\frac{n}{RT}\int_0^\infty F(r)\,dr}\right)^2 + \cdots\Bigg].^{3)} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die erste wurde nach der Virialmethode, die zweite nach der sogenannten Methode der Wandbedingungen erhalten.

---

[1]) Zur Theorie der Zustandsgleichungen, Ann. d. Physik **45** (1914).

[2]) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, II, S. 5.

[3]) C. Dieterici (Wied. Ann. **66**, 826; **69**, 685; Drud. Ann. **5**, 51; Ann. d. Physik **35**, 220) war einer der ersten, die es unternahmen, den Einfluss der Wand auf den von der Substanz ausgeübten Druck zu berücksichtigen. — J. H. Jeans, worauf mich Herr Professor Dr. Blas Cabrera aufmerksam machte, kam auch vor längerer Zeit (1904) auf diesen Gedanken und leitete schon damals obige Gleichung (2) ab, ohne jedoch die Grösse $n\int_0^\infty F(r)\,dr$ als Funktion von p, v und T genauer zu bestimmen (The Dynamical Theory of Gases, Cambridge, 1916, S. 173, Formel 430).

Die Ermittlung der Grösse $\int_0^\infty F(r)dr$ als Funktion von p, v und T unterblieb in jener Arbeit. In der vorliegenden Abhandlung werden wir zunächst versuchen, diese Funktion theoretisch zu ermitteln.

Bevor wir uns aber dieser Aufgabe zuwenden, wollen wir noch in aller Kürze eine Ableitung der ersten der beiden obigen Gleichungen nach der Methode der Wandbedingungen geben.

An einem ebenen Teil der Wand des den Stoff enthaltenden Gefässes legen wir durch die Begrenzungslinie einer Flächeneinheit eine zur Wand senkrechte Fläche. Die erhaltene Säule weist infolge der van der Waalsschen Anziehungskräfte und der zwischen Wand und Stoff bestehenden Abstossungskraft in verschiedenem Abstande r von der Wand verschiedene Stoffdichte und zwar nimmt letztere zunächst mit abnehmendem r ab[1]). Dies allerdings nur unter der Bedingung, dass die Wand durch eine mathematische starre Fläche gebildet werde, hinter der sich kein mit Kräften ausgestatteter Stoff befindet. Die Berechtigung dieser Annahme haben wir in unserer Dissertation thermodynamisch nachgewiesen. Im Abstande $\sigma/_2$ von der Wand[2]), dem halben Durchmesser der Moleküle, ist die Dichte Null, in einem gewissen Abstand r_3, der Dicke der Wandschicht, gleich der Dichte im Stoffkern. Ist der Wirkungsradius $\sigma/_2 + \delta$ der Abstossungskraft der Wand im Vergleich zu r_3 verschwindend klein, so hängt die Kraft $F(r)$, mit der ein Molekül zwischen $\sigma/_2 + \delta$ und r_3 nach dem Stoffkern gezogen wird, lediglich von den van der Waalsschen Kohäsionskräften ab. Alle diese Moleküle sind ohne Einfluss auf den Wanddruck p. Letzterer setzt sich nur aus den Abstossungskräften zusammen, die alle diejenigen Moleküle auf die Wand ausüben, die sich zwischen $\sigma/_2$ und $\sigma/_2 + \delta$ befinden. Der Binnendruck π im Stoffkern hingegen setzt sich zusammen aus dem Wanddruck p und der Summe sämtlicher Anziehungskräfte $F(r)$, mit denen die Moleküle zwischen $\sigma/_2 + \delta$ und r_3 nach innen gezogen werden. Zerlegen wir unsere Säule zwischen $\sigma/_2 + \delta$ und r_3 in Schichten von der Dicke dr, so enthält jede dieser Schichten, wenn n die Anzahl Molekeln in unserem Gefäss und v dessen Volumen bedeuten,

$$\frac{n}{v} \cdot e^{-2h\int_r^{r_3} F(r)dr} \cdot dr$$

[1]) Der angenäherte Verlauf der Dichteänderung mit dem Abstand findet sich weiter unten graphisch dargestellt.

[2]) Wir benutzen in dieser Abhandlung dieselben Bezeichnungen wie in der Dissertation.

Moleküle[1]). Jede derselben trägt mit der Grösse

$$\frac{n}{v} e^{-2h\int_r^{r_3} F(r)\,dr} \cdot F(r) \cdot dr$$

zum Binnendruck bei. Es ist demnach

$$\pi = p + \int_{\sigma/2+\delta}^{r_3} \frac{n}{v} e^{-2h\int_r^{r_3} F(r)\,dr} \cdot F(r) \cdot dr.$$

Setzen wir

$$\int_r^{r_3} F(r)\,dr = y,$$

so wird $y = 0$ für $r = r_3$ und

$$y = \int_{\sigma/2+\delta}^{r_3} F(r)\,dr = \int_0^{\infty} F(r)\,dr = A$$

d. h. konstant für $r = \sigma/2 + \delta$, mithin

$$\pi = p + \frac{n}{v}\int_A^0 e^{-2hy}\,dy$$

oder

$$\pi = p + \frac{n}{2hv}\left(e^{-2hA} - 1\right).$$

Da nun

$$2h = \frac{3}{mc^2} \text{ und } \frac{nmc^2}{3} = RT$$

ist, so erhalten wir schliesslich

$$\pi = p + \frac{RT}{v}\left(e^{-\frac{nA}{RT}} - 1\right).$$

Der Binnendruck π lässt sich aber bekanntlich noch auf andere Weise ermitteln. Benutzen wir hierzu etwa die Virialmethode, so ergibt sich

$$\pi = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \cdots\right).$$

Führen wir diesen Wert in obige Gleichung ein, so erhalten wir nach einfacher Umformung die Zustandsgleichung in der Gestalt

$$\left[p + \frac{RT}{v}\left(e^{-\frac{n}{RT}\int_0^{\infty} F(r)\,dr} - 1\right)\right] v = RT\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \cdots\right).$$

---

[1]) Boltzmann, loc. cit., S. 150.

Diese Gleichung ist aber mit der eingangs an erster Stelle angeführten identisch. Vergleichen wir sie mit der van der Waalsschen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = RT\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \cdots\right),$$

so sehen wir, dass dem Ausdruck

$$\frac{RT}{v}\left(e^{-\frac{n}{RT}\int\limits_0^\infty F(r)\,dr} - 1\right)$$

dieselbe Bedeutung zukommt wie der Grösse

$$\frac{a}{v^2},$$

d. h. er stellt den sogenannten inneren Druck dar.

Wir gehen nun zur Bestimmung der Grösse $\int\limits_0^\infty F(r)\,dr$ als Funktion von p, v und T über und ermitteln zunächst die Kraft $F(r)$, mit der ein im Abstande r von der Wand befindliches Molekül nach dem Stoffkern gezogen wird. $F(r)$ ist die Resultante der Anziehungskräfte $f_2(\varrho)$ sämtlicher in der Wirkungssphäre des betrachteten Moleküls enthaltenen Nachbarmoleküle. Der Wirkungsradius der Kraft $f_2(\varrho)$ soll unendlich gross sein, $f_2(\varrho)$ werde aber bereits für $\varrho = \varrho_2$ verschwindend klein, sodass alle ausserhalb einer Kugelfläche vom Radius ϱ_2 enthaltenen Moleküle so wenig zur Vermehrung der Grösse $F(r)$ beitragen, dass sie vernachlässigt werden können. Auch sei ϱ_2 im Vergleich zur Dicke r_3 der Wandschicht sehr klein.

In einem Punkte O unserer ebenen Wandfläche errichten wir eine Normale OS auf die Ebene. Im Punkte P dieser Normale befinde sich im Abstande r von der Wand unser Molekül. Wir zerlegen nun die Wandschicht durch zur Wandfläche parallele Ebenen in Schichten von der Dicke du und bestimmen zunächst die Kraft, mit der unser Molekül von einer Schicht, die von P um u absteht, angezogen wird.

Durch gerade Zylinderflächen, deren Achsen mit OS zusammenfallen und deren Abstände voneinander dq betragen, und weiterhin durch Ebenen senkrecht zur Wand, die OS enthalten und miteinander Winkel dw bilden, zerlegen wir die ganze Schicht in Volumelemente vom Inhalte $q\,dw\,dq\,du$. Jedes dieser Elemente enthält eine Anzahl Moleküle, die einerseits proportional der Grösse des Volumelements, andererseits proportional der Dichte D_{r+u} der Schicht im Abstande u von P ist. Es ist demnach ihre Anzahl gleich

$$k D_{r+u} q\,dw\,dq\,du,$$

worin k einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Diese Moleküle üben auf das Molekül P die Kraft

$$k \cdot D_{r+u} \cdot f_2(\varrho)\, q\, dw\, dq\, du$$

aus. Die zur Wand senkrechte Komponente dieser Kraft ist

$$k \cdot D_{r+u} \cdot f_2(\varrho)\, q \cos\varphi\, dw\, dq\, du,$$

wenn φ den Winkel bedeutet, den OS mit der Verbindungslinie von P mit dem Volumelement bildet. Da nun $\cos\varphi = \frac{u}{\varrho}$ und $q\,dq = \varrho\, d\varrho$ ist — u bleibt ja zunächst konstant —, wird schliesslich der Beitrag, den die Moleküle des betrachteten Volumelements zur Grösse $F(r)$ liefern, gleich

$$k\, u\, D_{r+u} f_2(\varrho)\, d\varrho\, du\, dw.$$

Integrieren wir nach w zwischen den Grenzen 0 und 2π, so erhalten wir den Teil der Kraft $F(r)$, der von einem Ring vom Radius q in der Schicht $r+u$ ausgeübt wird. Er beträgt

$$2\pi k\, D_{r+u}\, du\, f_2(\varrho)\, d\varrho.$$

Die ganze Schicht im Abstande $r+u$ übt schliesslich auf unser Molekül senkrecht zur Wand die Anziehungskraft aus:

$$2\pi k\, D_{r+u} \cdot u\, du \int_u^\infty f_2(\varrho)\, d\varrho.$$

$\int_u^\infty f_2(\varrho)\, d\varrho$ ist eine Funktion von u. Schreiben wir stattdessen $f(u)$, so geht obiger Ausdruck über in

$$2\pi k\, D_{r+u}\, u\, f(u)\, du.$$

Bilden wir nun den analogen Ausdruck für die Schicht im Abstand $r-u$ von der Wand, dann ist die Kraft, die das Molekül in P zufolge der zwei Schichten in den Abständen $r+u$ und $r-u$ erfährt, gleich

$$2\pi k\, u\, f(u)\, du\, (D_{r+u} - D_{r-u}).$$

Entwickeln wir $(D_{r+u} - D_{r-u})$ nach der Mac-Laurinschen Reihe, so verwandelt sich obiger Ausdruck in

$$4\pi k\, u\, f(u)\, du \left(u \frac{dD_r}{dr} + \frac{1}{3!} u^3 \frac{d^3 D_r}{dr^3} + \frac{1}{5!} u^5 \frac{d^5 D_r}{dr^5} + \cdots\right).$$

Die Integration dieses Ausdrucks nach u zwischen den Grenzen 0 und ∞ ergibt schliesslich $F(r)$. Es ist demnach

$$F(r) = 4\pi k \frac{dD_r}{dr} \int_0^\infty u^2 f(u)\, du + \frac{4\pi k}{3!} \cdot \frac{d^3 D_r}{dr^3} \int_0^\infty u^4 f(u)\, du$$

$$+ \frac{4\pi k}{5!} \cdot \frac{d^5 D_r}{dr^5} \int_0^\infty u^6 f(u)\, du + \cdots$$

oder, wenn wir die konstanten Grössen

$$4\pi k \int_0^\infty u^2 f(u)\, du = a_1; \quad \frac{4\pi k}{3!} \int_0^\infty u^4 f(u)\, du = a_2, \text{ usw.}$$

setzen,

$$F(r) = a_1 \frac{dD_r}{dr} + a_2 \frac{d^3 D_r}{dr^3} + a_3 \frac{d^5 D_r}{dr^5} + \cdots \tag{3}$$

In erster Annäherung können wir bereits auf Grund dieser Gleichung den Ausdruck $\int_0^\infty F(r)\, dr$ als Funktion von p, v und T darstellen. Vernachlässigen wir nämlich die höheren Ableitungen von D_r nach r und setzen

$$F(r) = a_1 \frac{dD_r}{dr},$$

so ist

$$\int_0^\infty f(r)\, dr = a_1 \int_{D_w}^{D_k} dD_r,$$

worin D_w und D_k die Dichten des Stoffes an der Wand bzw. im Stoffkern bedeuten. Die Integration ergibt:

$$\int_0^\infty F(r)\, dr = a_1 (D_k - D_w) = M a_1 \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_w}\right),$$

worin M das Molekulargewicht des Stoffes, v das gegebene Volumen und v_w das Volumen bedeutet, welches der Stoff unter dem gegebenen Druck p und der gegebenen Temperatur T einnehmen würde, falls in ihm keine Kohäsionskräfte wirksam wären. Dieses Volumen ist aber bestimmt durch die Gleichung

$$p(v_w - b) = RT.$$

Hieraus findet man

$$v_w = \frac{RT}{p} + b.$$

Führen wir diesen Wert in obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$\int_0^\infty F(r)\,dr = Ma_1\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)$$

oder, falls wir $n M a_1 = -a$ setzen,

$$-n\int_0^\infty F(r)\,dr = a\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right).$$

Dieser Ausdruck in die eingangs angeführten Zustandsgleichungen eingesetzt, liefert schliesslich die zwei Gleichungen:

$$\left[p + \frac{RT}{v}\left(e^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)} - 1\right)\right] v = RT\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \cdots\right)$$

und

$$pv = RTe^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)}\left\{1 + \left[\frac{b}{v}\,e^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)}\right] + \alpha_1\left[\frac{b}{v}\,e^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)}\right]^2 + \cdots\right\}$$

oder vereinfacht

$$\left[p + \frac{RT}{v}\left(e^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)} - 1\right)\right](v-b) = RT$$

und

$$p\left[v\,e^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)} - b\right] = RT.$$

Aus der drittletzten Gleichung kann man leicht die Dietericische Zustandsgleichung erhalten. Setzen wir zunächst in erster Annäherung in den Gliedern, die $\frac{b}{v}$ enthalten, den Ausdruck

$$e^{\frac{a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT+bp}\right)}$$

gleich 1, und vernachlässigen wir sodann in der so gewonnenen Zustandsgleichung $\frac{p}{RT+bp}$ neben $\frac{1}{v}$ — jene Grösse ist stets kleiner als diese —, so bekommen wir die Formel

$$pv = RTe^{\frac{a}{RTv}}\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1\frac{b^2}{v^2} + \cdots\right)$$

oder nach üblicher Vereinfachung

$$p(v-b) = RTe^{\frac{a}{RTv}}.$$

Das ist aber die Dietericische Zustandsgleichung.

Aus der zweitletzten Gleichung — übrigens kann man sie auch aus der drittletzten leicht gewinnen — kann man andererseits die van der Waalssche Zustandsgleichung ableiten. Vernachlässigen wir wiederum $\frac{p}{RT+bp}$ neben $\frac{1}{v}$ und entwickeln wir $e^{\frac{a}{RTv}}$ nach steigenden Potenzen, so wird

$$\left[p+\frac{RT}{v}\left(1+\frac{a}{RTv}+\cdots-1\right)\right](v-b)=RT$$

oder, wenn wir nur die zwei ersten Glieder der Reihenentwicklung berücksichtigen:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT,$$

die Formel von van der Waals.

Es sei noch besonders auf die interessante Tatsache hingewiesen, dass die Konstante a der Dietericischen Zustandsgleichung gleich sein muss der Konstanten a der van der Waalsschen Formel. Jedenfalls haben beide Konstanten dieselbe physikalische Bedeutung.

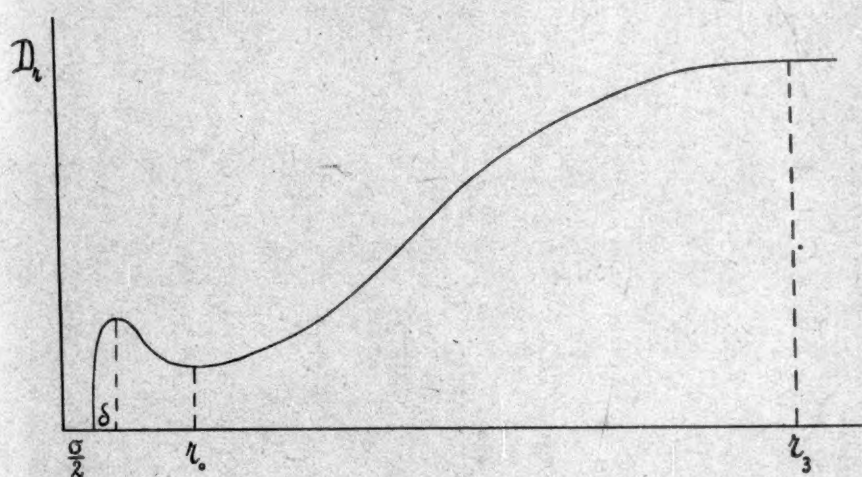
Die genaue Bestimmung von $\int_0^\infty F(r)\,dr$ als Funktion von p, v und T würde nunmehr die Berücksichtigung sämtlicher Differentialquotienten in unserem Ausdruck für $F(r)$ erfordern. Da wir aber ohne spezielle, mehr oder minder willkürliche Annahmen über die Eigenschaften dieser Quotienten die Funktion $\int_0^\infty F(r)\,dr$ nicht würden ermitteln können, so beschränken wir uns, um möglichst hypothesenfrei zu arbeiten, in den folgenden Ausführungen lediglich auf die beiden ersten Differentialquotienten.

Vorher wollen wir aber den genaueren Dichteverlauf unseres Stoffes an der Wand ermitteln.

Wie bereits in unserer Dissertation betont, nimmt die Stoffdichte infolge der Wirksamkeit der van der Waalsschen Kohäsionskräfte von einem bestimmten Abstand r_3 von der Wandfläche nach der Wand hin ab. Den kleinsten Wert nimmt sie, so lange die Moleküle sich ausschliesslich unter dem Einfluss dieser Kräfte befinden, so lange also auf dieselben infolge des verhältnismässig grossen Abstandes von der Wand die Wandkräfte nicht wirksam sind, indessen nicht, wie man vermuten könnte, in unmittelbarster Nähe der Wand an, dort also, wo die Abstossungskräfte der Wand sich zu entfalten beginnen, also

im Abstande $\sigma/_2 + \delta$, sondern in weit grösserer Entfernung, etwa in einem Abstande r_0, der vielleicht mehrere Wirkungsradien ϱ_2 gross ist. Wie wir nämlich früher nachwiesen, ist die Dichte eines Stoffes bei Abwesenheit molekularer Anziehungskräfte in nächster Nähe der Wand grösser als im Stoffkern. Während sie hier $\frac{n}{v}$ beträgt, erreicht sie dort in allmählichem Anstieg den Wert

$$\frac{n}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^2} + \cdots\right).$$



Figur 1.

Die Dichte des Stoffes nimmt also von r_0 nach der Wand hin zunächst zu, um später bis Null (für $r = \sigma/_2$) zu sinken. Ein ungefähres Bild des Dichteverlaufs mit dem Abstande gibt vorstehendes Diagramm.

Die Dichte weist somit im Abstande r_0 von der Wand ein Minimum auf. Für $r = r_0$ ist demnach

$$\frac{d D r_0}{d r_0} = 0. \tag{4}$$

Wir wenden jetzt auf denjenigen Teil unserer Stoffmasse, der einerseits von zwei Ebenen in den Abständen r_0 und r_3 von der Wand und andererseits von der zur Wand senkrechten Fläche, die eine Flächeneinheit der Wand begrenzt, eingeschlossen ist, dasjenige thermodynamische Prinzip an, wonach im stabilen Gleichgewicht bei unverändert erhaltener Temperatur und konstantem Volumen die freie Energie ein Minimum ist. Hierzu ist die Kenntnis der Energie und Entropie

eines jeden Volumelements unserer Stoffmasse erforderlich. Nun ist die Annahme berechtigt[1]), dass die Entropie eines Volumelements lediglich von der Temperatur und der Dichte dieses Elements abhängt, nicht aber von der Beschaffenheit des umgebenden Stoffes. Bezeichnet also s_r die spezifische Entropie eines Elements im Abstande r von der Wand, so ist s_r, da die Temperatur konstant erhalten wird, lediglich Funktion der Dichte D_r des betreffenden Elements. Die Energie eines Volumelements hingegen hängt ausser von der Temperatur und der Dichte des Stoffes in ihm, von der Lage desselben im System ab. Van der Waals hat nun darauf hingewiesen, dass die totale spezifische Energie ε_r des in einem Volumelement im Abstand r enthaltenen Stoffes gleich der Hälfte des spezifischen Potentials P_r dieses Stoffes ist[2]). Nun folgt aus Gleichung (3) für das spezifische Potential

$$P_r = -2A_1 D_r - 2A_2 \frac{d^2 D_r}{dr}, \tag{5}$$

worin A_1 und A_2 neue Konstanten bedeuten. Somit ist

$$\varepsilon_r = -A_1 D_r - A_2 \frac{d^2 D_r}{dr}. \tag{6}$$

Nach dem angeführten Gleichgewichtsprinzip haben wir nun zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die freie Energie des Systems,

$$\int_{r_0}^{r_1} D_r(\varepsilon_r - Ts_r)\,dr$$

ein Minimum wird, während die totale Masse:

$$\int_{r_0}^{r_1} D_r\,dr$$

und das Volumen konstant bleiben. Von diesen beiden Einschränkungen können wir uns befreien, wenn wir an Stelle obiger Funktion den Ausdruck

$$\int_{r_0}^{r_1} D_r(\varepsilon_r - Ts_r - i)\,dr$$

mit konstanten Grenzen setzen, worin i eine durch die ganze Masse

---

[1]) Siehe van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik I, S. 231.
[2]) Van der Waals-Kohnstamm, loc. cit. S. 228.

konstante Grösse bedeutet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

$$\delta \int_{r_0}^{r_3} D_r(\varepsilon_r - Ts_r - i)\,dr = 0.$$

Hierin haben wir nun alle möglichen Variationen anzubringen. Dies ergibt:

$$\int_{r_0}^{r_3} [(\varepsilon_r - Ts_r - i)\,\delta D_r + D_r(\delta \varepsilon_r - T\delta s_r)]\,dr = 0$$

oder

$$\int_{r_0}^{r_3} \left[(\varepsilon_r - Ts_r - i)\,\delta D_r - D_r T \cdot \frac{\partial s_r}{\partial D_r}\,\delta D_r\right] dr + \int_{r_0}^{r_3} D_r \delta \varepsilon_r\, dr = 0.$$

Nun ist

$$\int_{r_0}^{r_3} D_r \delta \varepsilon_r\, dr = -\int_{r_0}^{r_3} A_1 D_r \delta D_r\, dr - \int_{r_0}^{r_3} A_2 D_r \delta \frac{d^2 D_r}{dr^2}\, dr.$$

Das zweite Integral auf der rechten Seite ergibt

$$\int_{r_0}^{r_3} A_2 D_r \delta \frac{d^2 D_r}{dr^2}\, dr = A_2 \int_{r_0}^{r_3} D_r \delta d \frac{dD_r}{dr} = A_2 \int_{r_0}^{r_3} D_r d \delta \frac{dD_r}{dr}$$

oder nach partieller Integration

$$A_2 \int_{r_0}^{r_3} D_r d\delta \frac{dD_r}{dr} = \left[A_2 D_r \delta \frac{dD_r}{dr}\right]_{r_0}^{r_3} - A_2 \int_{r_0}^{r_3} dD_r \delta \frac{dD_r}{dr}.$$

Nun ist der integrierte Teil gleich Null, da $\frac{dD_r}{dr}$ sowohl im Kern als auch laut Gleichung (4) im Abstande r_0 von der Wand Null ist. Es bleibt:

$$-A_2 \int_{r_0}^{r_3} dD_r \delta \frac{dD_r}{dr} = -A_2 \int_{r_0}^{r_3} dr \frac{dD_r}{dr} \delta \frac{dD_r}{dr} = -A_2 \int_{r_0}^{r_3} \frac{dD_r}{dr} \delta d D_r$$

$$= -A_2 \int_{r_0}^{r_3} \frac{dD_r}{dr} d\delta D_r.$$

Durch erneute partielle Integration findet man:

$$-A_2\int_{r_0}^{r_2}\frac{dD_r}{dr}\,d\delta D_r = -\left[A_2\delta D_r\frac{dD_r}{dr}\right]_{r_0}^{r_2} + A_2\int_{r_0}^{r_2}\delta D_r d\,\frac{dD_r}{dr},$$

oder, da der integrierte Teil aus denselben Gründen wie oben Null ist, schliesslich

$$\int_{r_0}^{r_2} A_2 D_r\,\delta\,\frac{d^2D_r}{dr^2}\,dr = \int_{r_0}^{r_2} A_2\,\frac{d^2D_r}{dr^2}\,\delta D_r dr.$$

Es wird somit

$$\int_{r_0}^{r_2} D_r\delta\varepsilon_r dr = \int_{r_0}^{r_2}\left[-A_1 D_r - A_2\frac{d^2D_r}{dr^2}\right]\delta D_r dr$$

oder

$$\int_{r_0}^{r_2} D_r\delta\varepsilon_r dr = \int_{r_0}^{r_2}\varepsilon_r\,\delta D_r dr.$$

Führt man diesen Wert in obige Bedingungsgleichung für das Gleichgewicht ein und bedenkt, dass

$$D_r T\left(\frac{\delta s_r}{\delta D_r}\right)_T = -v_r T\left(\frac{\delta s_r}{\delta v_r}\right)_T$$

und

$$\left(\frac{\delta s_r}{\delta v_r}\right)_T = \left(\frac{\delta p_r}{\delta T}\right)_v$$

ist, worin v_r das spezifische Volumen und p_r den äusseren Druck des betreffenden Volumelements bezeichnen, so wird, da weiterhin

$$T\left(\frac{\delta p_r}{\delta T}\right)_v$$

gleich dem kinetischen Druck π_r im Element ist [1]),

$$\int_{r_0}^{r_2}[2\varepsilon_r - Ts_r + \pi_r v_r - i]\,\delta D_r dr = 0.$$

Da nun alle Variationen voneinander unabhängig sind, so lautet

[1]) Vgl. den folgenden Teil dieser Abhandlungsreihe.

schliesslich die Gleichgewichtsbedingung

$$2\varepsilon_r - Ts_r + \pi_r v_r = i$$

oder, mit Rücksicht auf die Gleichungen (5) und (6)

$$P_r - Ts_r + \pi_r v_r = i.$$

Für $r = r_3$, d. h. für den Kern, wird

$$i = P_k - Ts_k + \pi_k v_k,$$

wenn P_k, s_k und v_k die spezifischen Werte des Potentials, der Entropie und des Volumens und π_k den kinetischen Druck des Stoffes im Kern bezeichnen.

Für $r = r_0$, d. h. für die Wand wird

$$i = P_{r_0} - Ts_{r_0} + \pi_{r_0} v_{r_0}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$P_{r_0} - P_k = T(s_{r_0} - s_k) + \pi_k v_k - \pi_{r_0} v_{r_0}.$$

Nun stellt die Potentialdifferenz auf der linken Seite die Arbeit dar, die nötig ist, um eine Gewichtseinheit des Stoffes vom Kern nach der Wand zu schaffen. Das ist aber der M-te Teil der gesuchten Grösse $n\int_0^\infty F(r)\,dr$, wenn M das Molekulargewicht des Stoffes bezeichnet. Es ist demnach

$$P_{r_0} - P_k = \frac{n}{M}\int_0^\infty F(r)\,dr$$

oder

$$n\int_0^\infty F(r)\,dr = M[T(s_{r_0} - s_k) + \pi_k v_k - \pi_{r_0} v_{r_0}]$$

oder schliesslich, da π_{r_0} gleich dem äusseren Druck p ist,

$$n\int_0^\infty F(r)\,dr = M[T(s_{r_0} - s_k) + \pi_k v_k - p v_{r_0}].$$

Drücken wir nun noch in dieser Gleichung die Grössen s_{r_0}, s_k, π_k, v_k und v_{r_0} durch p, v und T aus, so haben wir die uns eingangs gestellte Aufgabe gelöst.

Nun ist

$$s_r = \int\left(\frac{\partial p_r}{\partial T}\right)_{v_r} dv_r + c_v \ln T + C$$

oder, da

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial T}\right)_{v_r} = \frac{\pi_r}{T}$$

ist,

$$s_r = \int \frac{\pi_r}{T}\, d v_r + c_v \ln T + C.$$

Unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung

$$\pi_r\left(v_r - \frac{b}{M}\right) = \frac{RT}{M}$$

erhält man

$$T(s_{r_0} - s_k) = \frac{RT}{M} \ln \frac{v_{r_0} - \frac{b}{M}}{v_k - \frac{b}{M}}.$$

Nun ist

$$v_k = \frac{v}{M},$$

und es lassen sich andererseit v_{r_0} und π_k aus den Gleichungen

$$p\left(v_{r_0} - \frac{b}{M}\right) = \frac{RT}{M}$$

und

$$\pi_k\left(v_k - \frac{b}{M}\right) = \frac{RT}{M}$$

bestimmen. Man findet

$$v_{r_0} = \frac{RT}{Mp} + \frac{b}{M}$$

und

$$\pi_k = \frac{RT}{v-b}.$$

Setzen wir alle diese Werte in obigen Ausdruck für $n\int\limits_0^\infty F(r)\,dr$ ein, so wird

$$n\int\limits_0^\infty F(r)\,dr = RT \ln \frac{RT}{p(v-b)} + \frac{RTv}{v-b} - RT - bp.$$

Setzt man nun diesen Wert in die eingangs angeführten Zustandsgleichungen oder deren Vereinfachungen ein, so erhält man eine weitere Anzahl völlig determinierter Zustandsgleichungen.

Die in dieser Arbeit abgeleiteten Zustandsgleichungen haben einen schwerwiegenden Nachteil: ihre äusserst komplizierte Zusammensetzung, die sie zur praktischen Verwertung fast unbrauchbar macht. Wir sehen also, dass die strengere Durchführung der van der Waalsschen Voraussetzungen zu Formeln führt, deren Kompliziertheit die Anwendbarkeit in höchstem Grade beeinträchtigt. Diese unerwünschte Eigenschaft scheint aber in der Natur der Sache zu liegen, und wir dürfen daher kaum hoffen, jemals eine Zustandsgleichung zu gewinnen, die sich zugleich durch Einfachheit und Strenge der Ableitung auszeichnet.

Lissabon, Oktober 1920.

Bücherschau.

Atombau und Spektrallinien von Arnold Sommerfeld, Professor der theoretischen Physik an der Universität München. 550 Seiten mit 103 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1919. Preis M. 28.60.

Die enorm rasche Entwicklung der modernen Physik, der immer deutlicher werdende Zusammenhang von Gebieten, die noch vor zehn Jahren fast völlig spezialistisch bearbeitet wurden, ein Zusammenhang, der nicht nur rein wissenschaftlich betrachtet von höchster Wichtigkeit ist, sondern auch grossen ästhetischen Reiz bietet, verlangte eine buchmässige Zusammenfassung sowohl im Interesse der die Einzelgebiete bearbeitenden Fachleute wie zur Information derjenigen, welche weniger aktiv an der Bearbeitung des gesamten Problemkreises beteiligt sind, als sich rezeptiv mit den gemachten Entdeckungen beschäftigen, um die geistigen Beziehungen zu ihren eigenen wissenschaftlichen Interessengebieten zu suchen. Diese Beziehungen werden sich finden, denn es ist undenkbar, dass die vor unseren Augen erwachsende neue wissenschaftliche Weltauffassung nicht noch auf andere Gebiete übergreifen sollte, die jetzt noch nicht von ihr berührt zu werden scheinen. Die physikalische Chemie, speziell die Photochemie, Radiochemie und Konstitutionslehre, sind schon stark an diesen Arbeiten interessiert, desgleichen die Astronomie; es wird nicht lange dauern, bis auch Biologen und Mediziner sich ernsthaft mit ihnen beschäftigen müssen, und andererseits haben auch die Philosophen alle Veranlassung dazu.

Eine Darstellung des gegenwärtigen Standes dieser weitgreifenden Fragen, die einem so grossen und disparaten Publikum von Nutzen ist, kann nicht von einem wenn auch noch so tüchtigen Spezialisten gegeben werden; sie erfordert vielmehr souveräne Beherrschung sowohl des ganzen in Betracht kommenden, sehr verschiedenartigen Tatsachenmaterials wie der theoretischen Gedanken und darüber hinaus noch eine nicht alltägliche stilistische und pädagogische Begabung. Das vorliegende Buch von Sommerfeld lässt erkennen, dass alle diese Bedingungen erfüllt sind.

Eine kritische Besprechung wäre hier nicht am Platze; es genügt daher die kurze Andeutung des tatsächlichen Inhaltes. Nach einleitenden Mitteilungen über Elektrodynamik, atomistische Auffassung der Elektrizität, Strahlenarten und Radioaktivität folgt die Besprechung des Atombegriffes, wie er sich neuerdings im Zusammenhang der Radiochemie und Röntgenspektroskopie mit den älteren systematischen Prinzipien des periodischen Systems entwickelt hat, sodann die Lehre von den Röntgenspektren seit Laue und von den optischen Serienspektren auf der Grundlage der Bohrschen Theorie. In dem folgenden Kapitel über die Theorie der Feinstruktur tritt die Bedeutung der Relativitätstheorie für die Spektrallehre hervor, in dem letzten die der Quantenlehre. Ein sehr inhaltreicher Abschnitt über mathematische Zusätze und Ergänzungen beschliesst das wertvolle, trotz der gegenwärtigen Schwierigkeiten vorzüglich gedruckte Buch, das wohl als eine der erfreulichsten literarischen Erscheinungen der letzten Jahre gelten darf.

C. D.

Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. (Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Julius Schmidt, X. Band.) 421 Seiten. Stuttgart, F. Enke, 1920. Preis geh. M. 60.—.

Der vorliegende X. Band aus der bekannten nützlichen Sammlung behandelt die in Buchform seit langer Zeit nicht mehr dargestellten Erscheinungen der Stöchiometrie und zwar wesentlich, wie in der Vorrede ausdrücklich betont wird, mit Rücksicht auf Sammlung des Tatsachenmaterials und teils bekannte, teils neue empirische Beziehungen, während ein Eingehen auf theoretisch begründbare Relationen ausgeschlossen ist. Da die Theorie auf diesem Gebiete noch weit zurückgeblieben ist, rechtfertigt sich wohl auch dieses Verfahren, zumal das Werk nicht den Charakter eines Handbuches hat. Immerhin würde mancher von den Lesern, der sich mit diesem Gebiete selbst beschäftigt hat, gelegentliche Hinweise auf vorhandene theoretische Ansätze gern gesehen haben.

Der Verfasser behandelt Schmelzpunkt, Siedepunkt (nicht die volle Dampfdruckkurve), spezifische Wärme, Oberflächenspannung, Zähigkeit, Konstante der elektrolytischen Dissoziation, Dielektrizität, elektrische und magnetische Doppelbrechung, Magnetisierbarkeit, magnetische Drehung und besonders ausführlich Raumerfüllung, optische Drehung, Farbe und Fluoreszenz, und zwar im allgemeinen unter Ausschluss von Gasen und festen Stoffen sowie anorganischen Substanzen. Das Tatsachenmaterial ist sehr reich und sowohl älterer wie ganz neuer Literatur entnommen, die Diskussion der bekannten und der vom Verfasser neu gefundenen Regeln sorgfältig durchgeführt. Einige Bemerkungen seien jedoch erlaubt.

Bei den einleitenden Bemerkungen zur Raumerfüllung wird der Begriff des „Molekularvolumens" definiert. Tatsächlich aber ist das Molarvolumen gemeint; der Herr Verfasser, dem doch die Begründung bekannt ist, mit der Ostwald vor Jahrzehnten auf die Notwendigkeit der Unterscheidung dieser beiden Begriffe hinwies, hätte den richtigen Ausdruck nicht zugunsten des allerdings gewohnheitsmässig noch oft gebrauchten unrichtigen unterdrücken sollen, um so weniger, als er selbst schreibt, dass „die leeren Zwischenräume in dem Molekularvolumen mit enthalten" seien. — Bei der Oberflächenspannung hätte auf den Unterschied zwischen statisch und dynamisch gemessenen Werten hingewiesen werden sollen; bei der Besprechung der abnorm hohen Eötvöskoeffizienten (weit oberhalb 2·1) wird zwar die dadurch entstehende Schwierigkeit für die landläufige Auffassung erwähnt, aber der zwingend daraus folgende Schluss, dass der Wert 2·1 als Norm und Charakteristikum der monomolaren Konstitution unmöglich gelten darf, bleibt unausgesprochen. — Seite 345 wird gesagt, dass für Trichloressigsäure die Angabe einer exakten Dissoziationskonstante nicht mehr möglich sei, dann aber doch der Wert 1·21 angegeben, von dem seit Jahren feststeht, dass er mindestens viermal zu gross ist, der wahre Wert liegt nicht weit von 0·3. —

Das Werk ist im ganzen betrachtet sowohl für Lernende wie als Materialquelle für Forschende zu empfehlen. *C. D.*

Elektrochemisches Praktikum von Prof. Dr. Erich Müller. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. 254 Seiten mit 82 Abbildungen und 33 Schaltungsskizzen. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf, 1920. Preis geh. M. 20.—.

Diese neue Auflage unterscheidet sich von der vor einem Jahre hier angezeigten zweiten wesentlich durch einen zugefügten Anhang, in dem einige neue Übungsaufgaben beschrieben sind. Im übrigen scheint sie ein anastatischer Neudruck zu sein, da nur

solche Verbesserungen vorgenommen worden sind, die nicht den Text, sondern die Figuren betreffen. Der Berichterstatter freut sich feststellen zu können, dass der Herr Verfasser bei diesen Figurenänderungen die in der erwähnten Besprechung angeführten Wünsche als berechtigt anerkannt hat, während die den Text betreffenden wohl nur wegen des Verzichtes auf den Neusatz unberücksichtigt geblieben sind.

Das Urteil über den Wert des Buches bleibt dasselbe wie damals. *C. D.*

Leitfaden der theoretischen Chemie als Einführung in das Gebiet für Studierende der Chemie, Naturwissenschaft und Pharmazie, Ärzte und Techniker von Prof. Dr. W. Herz. Zweite Auflage 311 Seiten mit 32 Textabbildungen. Stuttgart, F. Enke, 1920. Preis geh. M. 50.—.

Die zweite Auflage dieses erstmalig vor acht Jahren erschienenen Buches unterscheidet sich von der ersten wesentlich nur durch die Berücksichtigung der in dieser Zeit gemachten Fortschritte, im übrigen ist sie, wie die erste, eine für den Anfängerunterricht zurechtgemachte Bearbeitung des Nernstschen Lehrbuches, in welcher die meisten strengen Formelbegründungen der Thermodynamik durch knappe, jedoch klare Darlegung der Beziehungen in Worten ersetzt sind, zu welcher aber der Verfasser auch eigene pädagogische Erfahrung benutzt hat. So macht es im ganzen den Eindruck eines gut durchgearbeiteten Kollegvortrages. Die neue Entwicklung auf den Gebieten der Atom- und Molekellehre, der Photochemie und Radiochemie sind gut und leichtverständlich eingearbeitet.

Im einzelnen finden sich manche Stellen, die verbesserungsbedürftig erscheinen; aus ihnen seien folgende hervorgehoben: Seite 31 sollte bei der Begründung der Gleichung $C_p - C_v = R$ ausdrücklich erwähnt werden, dass deren Gültigkeit nicht nur die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac, sondern auch die erst auf Seite 36 angeführte Unabhängigkeit der Energie vom Volumen voraussetzt. — Seite 42 fehlt die Definition der Kompressibilität. — Seite 52 wird mitgeteilt, dass einige Forscher die van der Waalssche Lehre „vollkommen abgelehnt“ hätten; der Berichterstatter muss bekennen, dass ihm, wenigstens aus der Literatur der letzten drei Jahrzehnte, nichts derartiges bekannt geworden ist. — Seite 88 wird der längst obsolete, von Kohlrausch selbst schon vor mehr als 10 Jahren aufgegebene Wert 318 für die Wasserstoffbeweglichkeit bei 18° statt der richtigen Zahl 313 angeführt. — Die Vergleichung der Refraktionsformeln Seite 167 gibt die Verhältnisse weder richtig noch vollständig wieder. Erstens ist die Formel von Lorentz-Lorenz der von Gladstone-Dale bezüglich der Aggregatzustandsveränderung durchaus nicht wesentlich überlegen, wie schon längst von Rudorf und vom Berichterstatter dargetan worden ist, zweitens genügt die Gladstonesche Formel der Refraktionsänderung von Flüssigkeiten durch Druck, während die andere versagt; drittens muss unbedingt die Ketteler-Wienersche Formel erwähnt werden, die bezüglich praktischer Anpassung an die Tatsachen und theoretischer Begründung zweifellos allen anderen überlegen ist. — Seite 29 wird die Abhängigkeit der Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase von ihren Dichten kinetisch abgeleitet; es hätte nicht unerwähnt bleiben dürfen, dass diese Beziehung rein hydrodynamisch — unabhängig von der Molekularhypothese — begründet ist. — Endlich möchte der Berichterstatter noch vorschlagen (zu Seite 19), bei Gasgemischen scharf zwischen Partialdruck und Einzeldruck zu unterscheiden. Partialdruck ist der von einem Gas im Gemisch ausgeübte Druck; dass die Summe dieser Drucke gleich dem Gesamtdrucke ist, bedarf natürlich keiner Begründung. Aber der Partialdruck braucht nicht identisch zu sein mit dem Drucke,

den die gesamte im Gemisch vorhandene Menge eines Gases für sich allein nach Entfernung der anderen ausüben würde (Einzeldruck); der Daltonsche Satz sollte also nicht auf Partialdrucke, sondern auf Einzeldrucke bezogen werden.

Diese Auswahl liesse sich leicht vergrössern, jedoch mag dies unterbleiben, um den Eindruck zu vermeiden, als ob gegen das vorliegende Buch sehr viel einzuwenden sei. Im Gegenteil sei betont, dass es seinem Zweck, eine leichtverständliche, sachlich korrekte Einführung in die theoretische Chemie zu bieten, im ganzen recht wohl entspricht. *C. D.*

Technische Thermodynamik von Prof. W. Schüle. Dritte, erweiterte Auflage der „Technischen Wärmemechanik". Zweiter Band: Höhere Thermodynamik". 409 Seiten mit 202 Textfiguren und 4 Tafeln. Berlin, J. Springer 1920. Preis M. 36.—

Das wohlbekannte vortreffliche Werk erscheint abermals wesentlich erweitert. Da es seiner Bestimmung für die Technik zufolge dem Physikochemiker seltener zur Hand kommen wird als unsere bekannten thermodynamischen Lehrbücher, so sei hier hervorgehoben, dass es eine sehr klare und gute Darstellung der wichtigsten Grundlagen der Thermodynamik, sowohl der allgemeinen Relationen, wie auch der mit Hilfe von Zustandsgleichungen daraus gewonnenen Sätze, einschliesslich der empirischen Kenntnisse der spezifischen Wärmen und des Nernstschen Theorems enthält, und dass auch die Grundlagen der chemischen Thermodynamik behandelt werden, wenn auch deren Anwendung nur an einzelnen wichtigen Reaktionen gezeigt wird.

Der erste Abschnitt über thermodynamisch homogene Körper umfasst die wichtigsten Beziehungen zwischen den beiden ersten Hauptsätzen und den Zustandsgleichungen, sowie das Nernstsche Theorem; es folgt die Lehre von der Verdampfung und Kondensation. Der dritte Teil über thermodynamisch-chemische Reaktionen geht von den allgemeinen Sätzen bis zur van 't Hoffschen Gleichgewichtslehre und der Anwendung des Nernstschen Theorems, wobei als Beispiele bekannte Gasreaktionen — wie Bildung von Wasserdampf, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wassergas — dienen. In dem vierten Abschnitte werden ausser einigen Kapiteln von wesentlich technischem Interesse die Luftverflüssigung nach Claude und nach Linde und die Verbrennungsvorgänge — Entzündungstemperatur, Verbrennungsgeschwindigkeit, Oberflächenverbrennung — besprochen.

Die ganze inhaltlich wie pädagogisch vortreffliche Darstellung wird durch viele Tabellen und sehr saubere Diagramme unterstützt. *C. D.*

Über die Auffindung der Röntgenstrahlinterferenzen. Nobelvortrag, gehalten am 3. Juni 1920 in Stockholm von M. v. Laue. Karlsruhe, C. F. Müllersche Hofbuchhandlung, 1920. Preis M. 2.50.

Einer Besprechung bedarf dieses Heft nicht, es genügt die Anzeige der Veröffentlichung. *C. D.*

Vorlesungen über chemische Technologie von Prof. Dr. H. Wichelhaus, Berlin. Band I, anorganischer Teil. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 104 Abbildungen. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf, 1919. Preis geh. M. 16.—.

Das bekannte Lehrbuch der chemischen Technologie erscheint hiermit in der vierten Auflage. Obgleich der Verfasser sich sichtlich bemüht hat, in der Neubearbeitung seines Buches auf die modernen Errungenschaften der chemischen Industrie Rücksicht zu

nehmen, so macht das Werk doch einen recht ungleichmässigen Eindruck. Das Alte (zum Teil überwundene) ist mit liebevoller Ausführlichkeit behandelt, das Neue dagegen so knapp, dass es mitunter unverständlich erscheint. Und doch interessiert den Chemiker gerade der Fortschritt in der chemischen Technik. Das Eindampfen der Schwefelsäure im Kessler-Apparat über Lavasteinen findet sich nur in einigen beiläufigen Sätzen (ohne Zeichnung) erwähnt, obgleich sich das Verfahren so gut bewährt hat. Bei der Beschreibung der Salpetersäuregewinnung aus Luft und der Ammoniakbereitung aus Stickstoff und Wasserstoff mussten notwendig die theoretischen Grundlagen gebracht werden. Trotz der Schilderung der Apparatur und der Arbeitsweise wird es keinem Leser klar werden, warum so gearbeitet wird, welche Überlegungen zu dieser Arbeitsweise geführt haben. Bei dem Kapitel Explosivstoffe ist die Besprechung der Initialwirkung unzureichend. Der Verfasser spricht nur von Flamme und Erschütterung und vergisst dabei das wichtigste Moment: den Druck. Ferner wäre es angezeigt gewesen, dass etwas über die chemische Technologie des Wassers (Wasserreinigung, Kesselsteinbildung, Abwässerbeseitigung) gesagt worden wäre. Leider wird darüber fast nichts mitgeteilt. — Es fällt auf, dass in vorliegendem Buch so häufig die Namen der Erfinder oder der ausführenden chemischen Fabriken verschwiegen sind, besonders bei den neueren Verfahren. Statt dessen findet sich immer das so unpersönliche „man". Das ist entschieden als ein Mangel zu bezeichnen. Hervorgehoben sei, dass das Buch eine Beschreibung vieler wertvoller Rezepte enthält und häufig mit liebevoller Ausführlichkeit auf die Schilderung sogenannter technischer „Kniffe" eingeht. Der letztere Umstand wird wohl dem Buch trotz seiner oben aufgezeigten Mängel viele Liebhaber bewahren.

Reddelien.

Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen von K. Fajans. (Sammlung Vieweg, Heft 45.) Zweite Auflage. VIII und 115 Seiten mit 9 Abbildungen und 10 Tabellen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1920. Preis M. 4.— und Teuerungszuschlag.

Was hier über die erste Auflage dieser Schrift gesagt wurde, wird dadurch bestätigt, dass schon nach wenigen Monaten eine zweite notwendig wurde. Es sei deshalb nur auf die Änderungen und Zusätze verwiesen, durch die der Verfasser der raschen Entwicklung dieses Gebietes Rechnung getragen hat.

Das Kapitel X — Neon und Metaneon — wurde mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Aston erweitert zu einer Besprechung der „Isotopie bei gewöhnlichen Elementen". Der Zerlegung des Stickstoffatoms durch Rutherford ist nun ein eigenes Kapitel gewidmet und das Kapitel „Revision des Begriffes des chemischen Elementes" wurde umgearbeitet. Man findet hier alle Gründe für den Standpunkt, den der Verfasser in der bekannten Streitfrage nach der zweckmässigsten Definition des chemischen Elementes einnimmt und den er auch in dieser Schrift überall durchgeführt hat. *Halban.*

Schwankungserscheinungen in der Physik von R. Fürth. (Sammlung Vieweg, Heft 48.) VI und 93 Seiten. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, 1920. Preis geh. M. 4.50 und Teuerungszuschlag.

Die Schwankungserscheinungen, anfangs kaum beachtet, haben in kurzer Zeit ausserordentliche Bedeutung erlangt und zwar nicht nur für das eine oder andere Gebiet der Physik, sondern für ihr ganzes Gebäude, denn sie sind mit der atomistischen Betrachtungsweise aufs engste verknüpft und werden immer mehr zu einer ihrer entscheidendsten Stützen.

Gerade aber weil solche Erscheinungen auf den verschiedensten Gebieten der Physik beobachtet und von den betreffenden Forschern auch gesondert theoretisch behandelt wurden, kam der Fernerstehende nicht in die Lage, sich ein Bild von dem ganzen Tatsachenmaterial zu machen und noch weniger, das Material unter einheitlichen Gesichtspunkten zu betrachten. Eine zusammenfassende Darstellung wird deshalb sehr willkommen sein.

Der Verfasser gibt zunächst in der Einleitung einen sehr klaren Überblick über die Entwicklung der atomistischen Anschauungen, um dann in dem ersten Kapitel die Schwankungserscheinungen vom Standpunkte der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu behandeln. Die einzelnen Formeln werden durch anschauliche Beispiele aus der Statistik illustriert. Da das Buch, wie der Verfasser im Vorwort bemerkt, sich „an ein weiteres Publikum als die engeren Fachgenossen“ wendet, könnte bei einer neuen Auflage dieses Kapitel ein wenig ausführlicher gehalten werden. Durch Einfügungen von verhältnismässig geringem Umfang könnte diesem Leserkreis die Arbeit sehr erleichtert bzw. das Buch zugänglich gemacht werden.

Die folgenden Kapitel behandeln nun die einzelnen Gebiete der Physik inbezug auf die beobachteten bzw. theoretisch möglichen Schwankungserscheinungen. Das Gebiet des mikroskopisch sichtbaren (Kolloidstatistik), die Molekülwelt (thermodynamische Statistik), Schwankungen des elektrischen und magnetischen Zustandes, Schwankungen im Molekülinnern (chemische Schwankungen), Schwankungen im Atominnern (radioaktive Schwankungen), Strahlungsschwankungen.

Diese Aufzählung zeigt, dass es sich um Erscheinungen handelt, die für den Physikochemiker von grösstem Interesse sind. Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass Schwankungserscheinungen nicht nur auf den erst in jüngster Zeit erforschten Gebieten, sondern auch innerhalb des Bereiches der klassischen physikalischen Chemie eine Rolle spielen, es sei an die kritische Opaleszenz bei binären Mischungen und an die Überschreitungserscheinungen (unterkühlter Schmelzen) erinnert.

Was die Lektüre dieser Schrift besonders anregend macht, ist die Tatsache, dass auf diesem Gebiet die Theorie vielfach der experimentellen Forschung vorausgeeilt ist: Theoretisch als möglich angesehene Erscheinungen sind noch nicht beobachtet worden. Das gilt vor allem für das im fünften Kapitel behandelte Gebiet: Erscheinungen, die auf Schwankungen im Molekülinnern zurückzuführen wären, sind noch nicht festgestellt worden. Es bedarf kaum des Hinweises, von welcher Bedeutung ihre Entdeckung wäre.

Nach dem Gesagten bedarf das Buch bei den Lesern dieser Zeitschrift keiner besonderen Empfehlung.

Halban.

Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (1908—1919) von Emil Fischer. Berlin, Julius Springer, 1919. 541 Seiten. Preis M. 36.—.

Zwar haben die Gerbstoffe nicht die allgemeine biologische Bedeutung der Fette, Kohlehydrate, Proteine und Purinkörper, da sie nicht zu den notwendigen Bestandteilen der lebenden Zelle gehören. Sie sind jedoch im Pflanzenreich weitverbreitet und finden eine ausgedehnte praktische Verwendung, so dass das Interesse für diese Stoffe von eher recht gross war. Trotz mannigfacher Bearbeitung ist aber die chemische Natur dieser Substanzen noch recht dunkel geblieben. Denn die chemische Erforschung der Gerbstoffe wird durch die so häufig mangelnde Kristallisationsfähigkeit und dadurch nur bedingt mögliche Reinigung sehr erschwert. Ferner geben bei dem hohen Molekulargewicht der Stoffe die Analysen nur einen unsicheren Anhalt über die Zusammensetzung.

In dieses schwierig zu bearbeitende Gebiet haben nun Emil Fischers meisterhafte Experimentaluntersuchungen aus den Jahren 1908—1919 Licht gebracht. Nachdem er zunächst die Esteranhydride der Phenolkarbonsäuren, die sogenannten Depside, eingehend untersuchte, wandte es sich den Gerbstoffen der Tanninreihe zu. Da letztere auf dem Wege des Abbaues sich kaum aufklären liessen, wagte er kühn den umgekehrten Weg, indem er tanninähnliche Stoffe durch Synthese bereitete und die erhaltenen Substanzen mit den natürlichen Gerbstoffen verglich. Dieses Verfahren brachte schliesslich denn Erfolg. Bei dieser Gelegenheit wurden die Substanzen mit höchstem bisher durch Synthese erreichtem Molekulargewichte (über 4000) dargestellt.

Das vorliegende Buch enthält sämtliche Experimentaluntersuchungen Emil Fischers über die Gerbstoffe und die damit im Zusammenhang stehenden Depside. Die Resultate dieser Untersuchungen hat Emil Fischer in zwei Vorträgen (Wien 1913, Berlin 1918) geschildert, welche in vorliegendem Werk als zusammenfassende Abhandlungen den Experimentaluntersuchungen vorangestellt sind. Alle Abhandlungen sind wortgetreu aus den betreffenden Zeitschriften abgedruckt, so dass sie direkt als Literaturquelle benutzt werden können.

Das Buch wird ebenso wie die Werke Fischers über die Zucker und über die Proteine ein dauerndes Denkmal seiner genialen Forschertätigkeit bleiben. *Reddelien.*

Wörterbuch der Physik von Prof. Dr. Felix Auerbach. Veits Sammlung wissenschaftlicher Wörterbücher. 466 Seiten mit 267 Figuren. Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger 1920. Preis M. 26.—.

Das sehr nützliche und zweckmässig abgefasste, auch handliche Buch enthält mehrere hundert Artikel grösseren Umfanges und eine grosse Zahl „Verweisungsartikel", in denen nur auf den für die gesuchte Aufklärung behandelnden Hauptartikel verwiesen wird. Bücher dieser Art können nur durch den Gebrauch in längerer Zeit ihre Qualität erweisen, es genüge deshalb der Hinweis, dass dem Berichterstatter die Auswahl des Stoffes, seine Verteilung und Behandlung gut gelungen zu sein scheinen. Einige bei der Durchsicht aufgefundene kleine Mängel seien hier angeführt. S. 8 wird idealen Gasen Mangel innerer Reibung zugeschrieben, dies ist wohl nur ein Schreibfehler. S. 19 fehlt in der van 't Hoffschen Formel für Gefrierpunktserniedrigung die Konzentration. S. 154 wird eine Legierung als physikalisch homogenes Gemisch von festen Körpern bezeichnet, im Gegensatz zum Flüssigkeitsgemisch; man versteht aber unter Legierung allgemein ein festes oder flüssiges Gemisch von Metallen. S. 372 wird angegeben, dass bei Gasen die spezifische Wärme bei konstantem Druck nicht vom Druck abhänge; dies ist nicht allgemein richtig.

Satz und Figuren sind sauber und klar; das Papier dagegen verdient kein Lob.

C. D.

Lecture Demonstrations in Physical Chemistry by Henry S. van Klooster 196 Seiten mit 83 Abbildungen. The Chemical Publishing Co., Easton Pa. 1919.

Der Verfasser, Mitglied des Rensselaer Polytechnic Institute in Troy, N. Y., hat eine grosse Zahl — über 200 — Vorlesungsversuche aus allen Gebieten der physikalischen Chemie gesammelt und beschreibt sie ausführlich. Den Fachleuten dürften die meisten der mitgeteilten Versuche wohl bekannt sein, jedoch wird manchem Chemiker und Physiker die Zusammenstellung für seine Vorlesungen recht willkommen sein. *C. D.*

